

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN RESSOURCES MINÉRALES
OFFERT À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
EN VERTU D'UN PROTOCOLE D'ENTENTE
AVEC
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

PAR

ISNARD Hélène

**APPLICATION DES TRACEURS ISOTOPIQUES Pb-Pb, Sm-Nd
ET Lu-Hf A LA COMPRÉHENSION DE L'HISTOIRE
ARCHEENNE DU BOUCLIER CANADIEN ET À LA
FORMATION DE LA CROUTE CONTINENTALE**

JANVIER 2003



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

RÉSUMÉ

Le bouclier précambrien du Canada, entité géologique d'importance majeure située au coeur du continent nord-américain, expose les roches les plus anciennes de notre planète datant du début de l'Archéen. Il se compose en grande partie de segments crustaux formés et stabilisés il y a plus de 2.7 milliards d'années (2.7 Ga). La géochimie isotopique, combinée à des approches géochronologiques et géochimiques, apporte des éléments essentiels pour mieux comprendre la formation et la stabilisation de la croûte continentale.

Cette thèse présente les résultats d'études isotopiques réalisées au sein du bouclier canadien dans deux entités géologiques distinctes: la zone centrale (*core zone*) du craton de Churchill située au sud de la Baie d'Ungava; et les sous-provinces de La Grande et de Nemiscau situées dans la partie nord-est de la Province du Supérieur, à l'est de la Baie d'Hudson. Chacun des trois chapitres principaux de cette thèse est un article destiné à être publié dans une revue scientifique internationale. Les résultats isotopiques présentés se sont grandement appuyés sur la spectrométrie de masse à ionisation thermique et la mise au point de nouvelles techniques analytiques, par spectrométrie ICP-MS à secteur magnétique et système de multi-collection, notamment pour ce qui concerne la systématique des isotopes du Lu et de l'Hf.

Le premier article fait l'objet d'une étude isotopique Pb-Pb et Sm-Nd de gneiss et de roches plutoniques affleurant le long de la baie d'Ungava et imbriqués, au Paléoprotérozoïque (ca. 1.8 Ga), entre les ceintures orogéniques du Nouveau-Québec et des Torngat. Les données isotopiques montrent clairement que cette *core zone* est en fait une portion de croûte archéenne ayant déjà subi, contrairement à ce que l'on pensait, des processus de haut grade métamorphique (amphibolite supérieur à granulite) dès la fin de l'Archéen. D'un point de vue géologique, on élimine dans ce travail les modèles qui rattachaient cette portion de croûte à la province du Rae, située plus au nord de même qu'à la Province du Nain située à l'est. Nos travaux permettent plutôt de souscrire pour un rattachement à la Province du Supérieur. Le comportement des éléments U, Th et Pb mis en évidence grâce à une étude à l'échelle minérale réalisée sur des feldspaths potassiques montre une diminution des rapports U/Pb et une augmentation des rapports Th/U au sein du réservoir crustal lors de l'événement métamorphique ayant transformé ces roches en gneiss aux environs de 2.6 Ga. De plus, le couplage avec les isotopes du Nd permet de mettre en évidence l'importance des phénomènes de différenciation intracrustale et d'anatexie affectant cette portion de croûte à 1.8 Ga.

Le second article présente une étude multi-isotopique Pb-Pb, Sm-Nd et Lu-Hf du socle granitoïde et des roches plutoniques mis en place, dans un laps de temps de près de 300 millions d'années (2.9-2.6 Ga), dans les sous-provinces de La Grande et de Nemiscau au nord-est de la Province du Supérieur. Les signatures isotopiques évoluées en Nd, Hf et Pb du socle tonalitique (complexe de Langelier) daté entre 2.8 et 2.9 Ga démontrent que ces roches ne proviennent pas d'un apport juvénile direct du manteau. Elles requièrent l'existence d'une croûte encore plus ancienne dans la région et nos modélisations suggèrent l'existence d'une croûte âgée d'au moins 3.2 Ga. Les plutons syn- à tardi-tectoniques mis en place entre 2.73 et 2.62 Ga présentent des compositions isotopiques reflétant des contextes tectoniques distincts. D'une part, les plutons situés dans la partie septentrionale

de la sous-province (domaine de La Grande) possèdent des compositions isotopiques en Pb, Nd et Hf plus enrichies que ceux situés dans sa partie méridionale (domaine de la Rivière Eastmain). Cette distinction est mise en lien avec la présence d'un socle tonalitique au nord, et son absence au sud. D'autre part, les compositions isotopiques observées s'expliquent très bien dans un modèle de mélange à deux pôles entre un réservoir mantellique appauvri en éléments incompatibles, comme celui défini plus au sud dans la sous-province de l'Abitibi, et un réservoir crustal ayant les caractéristiques isotopiques propres au socle présent à l'affleurement (complexe de Langelier). En comparaison, les compositions isotopiques des plutons post-tectoniques tranchent nettement et requièrent, sur toute la région étudiée, la contribution d'un socle ancien ou de sédiments dérivés de ce socle. Ceci est interprété comme résultant de l'épaississement de la croûte continentale suite à son chevauchement du nord vers le sud. Dans l'ensemble, nos résultats tranchent fortement avec les données disponibles pour des intrusions contemporaines mises en place dans la partie méridionale de la Province du Supérieur (*e.g.* sous-provinces de l'Abitibi et du Pontiac): elles témoignent de l'importance du recyclage crustal dans la partie nord du craton, tandis que sa partie sud s'est vraisemblablement formée en milieu de plateau ou d'arcs océaniques.

Le troisième article est une étude géochimique et isotopique (Hf-Nd-Pb) de séquences volcaniques mafiques présentes dans les sous-provinces de La Grande et de Nemiscau. Elle met en évidence la présence d'un réservoir mantellique appauvri sous la sous-province de La Grande. L'argument le plus porteur est la signature isotopique en Hf des komatiites (séquence du Lac Guyer) qui est identique à celle des séquences classiques de komatiites étudiées en Abitibi. Dans le cas des séquences de basaltes, la géochimie des éléments majeurs, des éléments traces et la systématique Sm-Nd sont ambiguës quant à l'interaction de ces magmas avec la croûte continentale pendant leur mise en place; toutefois, la systématique Lu-Hf montre clairement que la composition des basaltes a été modifiée par interaction avec des matériaux enrichis et se montre le meilleur discriminant pour reconnaître les processus de contamination crustale. Ces résultats sont en accord avec le contexte tectonique continental où l'on retrouve ces basaltes de même qu'avec les résultats isotopiques en Pb, Nd et Hf obtenus pour les roches felsiques recoupant ces mêmes séquences (article 2).

Mots clefs: bouclier canadien, Lu-Hf, Sm-Nd, Pb-Pb, archéen, croûte continentale, recyclage crustal, komatiites, basaltes, manteau archéen, sous-provinces de Churchill, La Grande et Nemiscau.

*A la mémoire de mon frère
Hugues, de mon parrain et de
ma marraine.*

REMERCIEMENTS

"La dernière butte qui rejoint le sommet me semble infranchissable. L'air devient de plus en plus rare, je regarde le sommet qui se détache sur le bleu de l'horizon. Tous les pas que je fais me semblent de plus en plus lourds. Bientôt le moment suprême... Tout à coup le sol se dérobe sous mes pieds. Le temps que j'ai passé dans le vide m'a semblé éternel. Je tiens sur une petite corniche de glace. Derrière moi s'étend l'inconnu, le but ultime de la vie. Rien ne me fera remonter, j'ai trop envie de découvrir ce que les gens cherchent depuis des siècles: découvrir le centre de la Terre..."

Souvenir du premier contact avec le
Snaedellsjokull,
Islande, Juillet 1994

Mon goût pour la recherche est sans doute né en Islande, peut être au fond de cette crevasse où tout aurait pu se finir et où tout a commencé. On avait 20 ans et l'envie de découvrir et de comprendre le monde sur lequel nous marchions. Cette thèse s'inscrit en continuité avec cette époque et est un jalon de ma découverte de la vie et du monde qui m'entoure. Elle n'aurait pu se faire sans mes copains qui ce jour là m'ont sauvé la vie.

Je voudrais tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Clément Gariépy, pour la chance qu'il m'a donnée en me proposant ce doctorat. J'ai trouvé en lui un directeur qui ne m'a jamais imposé ni ses idées, ni la conduite de mon travail mais a toujours su être un guide aux moments importants de mon parcours. J'en retire aujourd'hui des bénéfices sans égaux. Je voudrais également remercier mon co-directeur Ross Stevenson qui m'a beaucoup aidé au long de ces cinq années, en m'enseignant notamment avec patience la systématique Sm-Nd. Sa grande expérience de la géologie du précambrien et sa connaissance de la province ouest du Supérieur m'auront été très précieuses au cours de ce travail. Je voudrais aussi adresser ma profonde gratitude aux membres du jury Messieurs Jean Claude Mareschal, Don Davis et Don Francis qui ont acceptés de lire et juger ce travail.

Je ne veux pas oublier tous mes professeurs qui depuis ma première année d'école ont jalonné mon parcours scolaire et universitaire, ce travail est le fruit de toutes les heures que vous avez consacrées à m'enseigner avec patience, passion et dévouement. Merci de m'avoir transmis ce goût d'apprendre et de comprendre.

Je voudrais aussi souligner les personnes qui ont été directement impliquées dans mes travaux et avec qui j'ai toujours eu des discussions scientifiques extrêmement enrichissantes: je pense particulièrement à Jean David et Martin Parent qui ont réalisés toute la base géochronologique sans laquelle ce travail n'aurait pu se faire; les personnes du

Ministère des Ressources Naturelles du Québec, Jean Goutier, Serge Perrault, Pierre Verpaelt qui m'ont accueillie sur le terrain et m'ont fourni les roches indispensables à mon étude; Antonio Simonetti qui m'a enseigné tous les secrets de l'IsoProbe et qui a consacré beaucoup de son temps à me former aux différentes techniques de laboratoire; Martin Bizzarro et Stéphanie Schmidberger qui ont été de la partie de la mise en place de la systématique Lu-Hf au Géotop; Raynald Lapointe pour son aide précieuse lors des problèmes analytiques et techniques au laboratoire. David Lalonde, Geneviève Leblanc, Olivier Rabeau pour leur collaboration au broyage et à la préparation de mes échantillons. Louise Bernier, Isabelle Jacob, Micheline Lacroix, Josée Savard pour leur aide précieuse dans les domaines administratifs et académiques.

Je ne pourrais oublier toutes les personnes du Geotop qui m'ont accompagnées tout au long de cette thèse. Je pense à mes copains des salles blanches: André, Bass, Fred, Karimou, Martin, Oli, Pierrot, Redge, Youss..., aux autres: Alexandre, Anasse, Chantal, Ehouman, Evelise, Hamid, Laurence, Li, Maylis, Nawal, Ratiba, Sandrine, Stéphane....; à tous les professeurs et encadrants qui ont été d'une extrême gentillesse avec moi et n'ont cessé de m'encourager. Les discussions scientifiques ou moins scientifiques que l'on a eu ont toujours été enrichissantes et m'ont permis d'aller chaque jour un peu plus loin dans ma recherche. Ca a toujours été un immense plaisir de retrouver votre sourire chaque matin. Merci aussi à "ma petite soeur" Vero, tous mes amis et copains de France qui ont été d'un grand soutien moral pour moi, même de loin.

J'ai une pensée particulière pour Bassam, Lina, Anaïs et Gabriel pour m'avoir accueilli avec énormément de gentillesse dans leur famille et avoir supporté mes joies et mes peines lors des deux dernières années de cette thèse. Les moments que j'ai passé avec eux resteront inoubliables. Je sais ce que je leur dois.

Enfin je ne veux surtout pas oublier toute ma famille pour leur soutien continu: mes parents, mon grand frère qui a toujours été présent au long de ce travail, mes deux petits frères Henri et Emmanuel et tout le reste de ma famille. Merci aussi énormément à Lionel pour m'avoir permis d'aller au bout des rêves que je m'étais fixés à l'encontre de moments que nous n'avons pu partager ensemble.

TABLE DES MATIERES

RESUME	ii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIERES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xiii
INTRODUCTION	1
Références	14

CHAPITRE I	19
Sm-Nd and Pb-Pb isotopic signatures of the Core Zone to the SE Churchill Province, Ungava Bay area, Canada: insights on late Archean and Paleoproterozoic crust-building processes	

1.1. Abstract	20
1.2. Introduction	21
1.3. Geological setting	23
1.4. Geochronological background	27
1.5. Sampling and analytical methods	29
1.6. Results	32
1.7. Discussion	38
1.8. Conclusion	43
Aknowledgements	44
References	45
Tables	54
Figures	57

CONCLUSIONS DU CHAPITRE I	65
Références	69

CHAPITRE II	70
Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb characteristics of basement gneisses and granitoid plutons from the La Grande and Nemiscau belts: signatures of late Archean crustal recycling processes in the eastern Superior Province, Canada	

2.1. Abstract	71
2.2. Introduction	72
2.3. Geological setting and geochronological background	73
2.4. Analytical methods	78
2.5. Results	81
2.6. Discussion	88
2.7. Conclusions	93
Aknowledgements	94
References	95
Tables	101

Figures	104
CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	114
Références	119
CHAPITRE III	121
Geochemical and Nd-Hf-Pb isotopic evolution of volcanic series from the La Grande and Nemiscau belts, Superior Province, Canada: Implications for late Archean mantle composition and processes	
3.1. Résumé	122
3.2. Introduction	123
3.3. Geological setting	125
3.4. Age relationships and analytical techniques	128
3.5. Results	131
3.6. Discussion	137
References	142
Tables	149
Figures	153
CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	165
Références	170
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	172
ANNEXE 1	175
Mesure des compositions isotopiques Lu-Hf par spectrométrie de masse à source plasma	
ANNEXE 2	205
Résumé d'un article soumis à Economic Geology par Olivo G.R., Isnard H., Williams-Jones A.E., Garièpy C.	

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 1 : Courbes de croissance de la croûte continentale au cours du temps illustrant les différents modèles qui ont été proposés dans la littérature. Modifié de Taylor et McLennan 1985.2

Figure 2: Répartition mondiale (en noir) des cratons archéens. Tiré de Taylor et McLennan 1985.4

Figure 3: Carte géologique du continent nord-américain et localisation des différents transects du programme LITHOPROBE. Tiré de Clowes et al. 1992.9

Figure 4 : Carte de localisation des deux régions étudiées (A et B) dans le cadre du projet ECSOOT. Voir chapitre 1 de cette thèse.10

Figure 5 : Carte de la Province du Supérieur, modifiée d'après Card et King (1992), montrant la répartition des différentes sous-provinces. Le rectangle indique la localisation des régions d'étude couvertes aux chapitres 2 et 3 de cette thèse.12

CHAPITRE I

Figure 1: Simplified geological map of the northern part of the core zone modified after Wardle et al. (2002). Numbered squares alongshore of Ungava Bay -transect labeled A- refer to studied samples listed in Tables 1-3. Keys to acronyms are: BT: Burwell Terrane; TG: Tasuiyak Gneiss; ASZ: Abloviak Shear Zone; LLC: Lac Lomier Complex; LHG: Lake Harbour Group; FSZ: Falcoz Shear Zone; GRSZ: Georges River Shear Zone; DPb: De Pas batholith; LTSZ: Lac Tudor Shear Zone; KT: Kuujuaq Terrane; RZ: Rachel zone; BZ: Baby Zone; CZ: Chioak zone.57

Figure 2: Simplified geological map of the Koroc River area modified from Verpaelst et al. (1999). Numbered squares refer to studied samples.58

Figure 3: Conventional ϵNd versus time diagrams for whole-rock samples: a) grey tonalitic gneisses; b) granitoid rocks; c) mafic and ultramafic rocks; d) Lake Harbour Group and Lac Lomier complex. The model depleted mantle composition is from De Paolo (1981).59

Figure 4: (a, c) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b, d) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams for tonalite K-feldspar leachate-residue pairs. Only those samples which yielded three reliable results are illustrated. See text for definition.60

Figure 5: (a, c) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b, d) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams for granitoid K-feldspar leachate-residue pairs. Only those samples which yielded three reliable results are illustrated. See text for definition.61

Figure 6: Lead isotopic compositions of the least radiogenic K-feldspar residues shown in (a) in $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b) and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Model growth curves calculated using 4.46 Ga for the age of the Earth's mantle and initial values from Canyon Diablo (see text). Fields for 2.7 Ga Superior supracrustals and depleted mantle (DM) taken from Gariépy et Allègre (1985), Brevard et al. (1986), Deloule et al. (1989) and Dupré et Arndt (1990).62

Figure 7: $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ diagrams for a) supracrustal rocks and b) gneisses and granitoids from the core zone. LHG = Lake Harbour Group. The fields labeled Ungava and Nain were drawn using the data of Harvey (1995) and Schiøtte et al. (1993).63

Figure 8: $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ vs. T_{DM} diagrams for gneisses and granitoids from the core zone64

CHAPITRE II

Figure 1: Simplified lithological map of the central and northeastern Superior Province of Canada showing subprovinces boundaries (modified after Card and Ciesielski, 1986). The upper rectangle shows the location of the study area (Fig. 2); the lower rectangle outlines the area covered in section 5.2.3 of the discussion.104

Figure 2: Map of the southern Bienville subprovince, the La Grande River domain, the Eastmain River domain and the northern Opatika subprovince. Sample numbers correspond to those of Tables 1 to 3. Filled squares = tonalitic basement gneisses; filled circles = syn- to post-tectonic granitoid intrusions; heavy lines = boundary of subprovinces.105

Figure 3: Compilation of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios obtained for replicate analyses of gneiss and granitoid samples. Left-hand portion = duplicate results obtained for the same whole-rock solutions. Right hand-portion = duplicate results obtained for distinct solid aliquots of the whole-rock powder. See text for explanations. Error bars are shown at the 2σ level of confidence.106

Figure 4: Conventional isochron diagrams showing in: a) the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$; and b) the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ relationships for basement gneisses and granitoid intrusions. See text for explanations.107

Figure 5: Pb-Pb isotopic signatures of K-feldspars from sample subsets which yielded at least three reliable values for their L1, L2 and R fractions. See text for explanations; a,b) tonalitic gneisses; c,d) granitoid intrusions.108

Figure 6: a) $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and b) $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ vs. age diagrams for all samples studied herein. DM growth curves calculated following the models of Bennett et al. (1993) and Vervoort and Blichert-Toft (1999). CHUR = Chondritic Uniform Reservoir.109

Figure 7: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram summarizing the results obtained for the least radiogenic K-feldspar residue fractions. Single-stage mantle growth curves and meteoritic isochron calculated using 4.46 Ga for the age of the Earth and the initial values of the Canyon Diablo troilite (Tatsumoto et al. 1973). Field for 2.7 Ga Abitibi depleted mantle (DM) after Brévar et al. (1986), Deloule et al. (1989) and Dupré and Arndt (1990).110

Figure 8: Hyperbolic arrays of binary mixing between basement gneisses (field labeled Langelier crust) and 2.7 Ga Abitibi depleted mantle (labeled DM) in plots of: a) $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{ Ga})}$ and b) $\epsilon\text{Hf}_{(2.7\text{ Ga})}$ vs. initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. Tick marks along mixing curves indicate the percentage proportion of the crustal component. Elemental abundances in boxes are in ppm. r = element crust-mantle mixing proportions. See text for discussion.111

Figure 9: Simple two-stage growth models of the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios with time, plotted as a function of ϵ^{Al} , following Albarède and Juteau (1984). λ = decay constant of ^{235}U ; μ = $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$. See text for explanations.112

Figure 10: $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{ Ga})}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram comparing the results obtained herein to those for contemporaneous granitoid intrusions in the Abitibi and Pontiac subprovinces. 2.8 Ga crust = Langelier complex; DM = 2.7 Abitibi depleted mantle. Literature data taken from Smith and Ludden (1989), Corfu (1993), Carignan et al. (1993), and Bédard and Ludden (1997).113

CHAPITRE III

Figure 1: General geological map of the southern Bienville subprovince, the La Grande River domain, the Eastmain River domain and the northern Opatika subprovince. Sample numbers correspond to those of Tables 1-3. Filled squares = felsic volcanic rocks; filled circles = mafic to ultramafic volcanic rocks; heavy lines = subprovinces' boundaries....153

Figure 2: Diagram illustrating the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios obtained for replicate analyses of mafic and ultramafic samples. (a) Left-hand portion = duplicate results obtained for the same whole-rock solutions. Right hand-portion = duplicate results obtained for different solid aliquots of the whole-rock powder. (b) duplicate results obtained for different solid aliquots of the whole-rock powder. See text for explanations. Error bars are shown at the 2σ level of confidence.154

Figure 3: Trace element concentrations of sample ERS-15 normalized to estimated primitive mantle composition of Hofmann (1988) showing Zr and Hf concentrations measured by conventional ICP-MS and by XRF analyses (Zr) and isotopic dilution (Hf) techniques respectively155

Figure 4: (a) REE abundance of the mafic volcanic rocks of the different studied sequences normalized to chondrite values (Taylor and McLennan 1985). (b) Trace element concentrations normalized to primordial mantle values of Hofmann (1988).156

Figure 5: Conventional isochron diagrams of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios for (a) the Lac Guyer sequence, (b) the Lac Yasinsky sequence, (c) the Eastmain River sequence. See text for explanations.157

Figure 6: Conventional isochron diagrams of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios for (a) the Lac Guyer sequence, (b) the Lac Yasinsky sequence, (c) the Eastmain River sequence. See text for explanations.158

Figure 7: Pb-Pb isotopic signatures of K-feldspars from the three felsic volcanic samples which yielded at least three reliable values for their L1, L2 and R fractions. See text for explanations.159

Figure 8: Conventional a) $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and b) $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ vs. Time diagrams for all samples studied herein. DM = Depleted Mantle growth curves calculated following the models of Bennett et al. (1993) and Vervoort and Blichert-Toft (1999).160

Figure 9: a) $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{Ga})}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and b) $\epsilon\text{Hf}_{(2.7\text{Ga})}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ diagrams for all samples of the different volcanic sequences. Filled symbol=mafic-ultramafic rocks; Open symbol = felsic rocks. 2.8 Ga crust = Langelier complex, data taken from Isnard and Gariépy (submitted) DM = 2.7 Abitibi depleted mantle, Literature data taken from Blichert-Toft and Arndt 1999.....161

Figure 10: $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{Ga})}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ diagram comparing the results obtained in this study (La Grande, Nemiscau subprovinces) to those for greenstone belt sequences from the Abitibi subprovinces. Literature data taken from: PH: Pyke Hill (Walker et al. 1988); NW: Newton township (Cattell et al. 1984); AL: Alexo (Dupré et al. 1984; Blichert-Toft and Arndt 1999); NO: Noranda (Vervoort et al. 1994); MA: Matagami (Vervoort et al. 1994).....162

Figure 11: Initial δHf versus ϵNd isotopic compositions of the volcanic rocks in the La Grande subprovince. Data for Abitibi komatiites are from Vervoort and Blichert-Toft 1999. Heavy line: regression line for juvenile rocks of all ages from Vervoort et Blichert-Toft 1999. Dashed line: regression line for several komatiites from Blichert-Toft and Arndt 1999.163

Figure 12: Initial ϵHf versus ϵNd diagram comparing the results obtained in this study to those for granitoids from the La Grande and Nemiscau subprovinces from Isnard and Gariépy (submitted). Literature data taken from Blichert-Toft et Arndt 1999. Langelier crust = Langelier complex, DM = 2.7. $r = (\text{Ci,j})_C / (\text{Ci,j})_M$ and Ci,j is the concentration ratio of element i and j in the crustal (C) and melt (M) endmembers164

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Table 1: Concordia (ID-TIMS) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (LA-ICP-MS) age data for rocks in the study area.54

Table 2: Sm-Nd isotopic results for studied samples.55

Table 3: Pb-Pb isotopic results for studied samples.56

CHAPITRE II

Table 1: Lithology, coordinates and available U-Pb age data of studied samples.101

Table 2: Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results for studied samples.102

Table 3: Pb-Pb isotopic results for K-feldspar leachates and residues.103

CHAPITRE III

Table 1: Major and trace element compositions.149

Table 2: Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results for studied samples.151

Table 3: Pb-Pb isotopic results for K-feldspar leachates and residues.152

INTRODUCTION

La croûte continentale forme l'assise des continents, des marges continentales et des régions peu profondes des océans. Elle couvre environ 45% de la surface de la Terre et constitue 0.3% de sa masse. Contrairement au manteau et au noyau qui ne nous sont pas directement accessibles, une grande proportion de la croûte continentale constitue la partie superficielle de la Terre sur laquelle nous vivons. Néanmoins la compréhension de son origine et de son évolution dans le temps alimente toujours de nombreux débats au sein de la communauté scientifique. A l'opposé de la croûte océanique, elle résiste aux processus de destruction et forme à l'échelle du globe des ensembles géologiques complexes: les ceintures orogéniques, de quelques centaines à plusieurs milliers de kilomètres de long, constituées de roches déformées et métamorphisées envahies par des roches ignées et localement recouvertes de roches sédimentaires plus récentes. Ces ceintures de différents âges conservent un enregistrement des processus dynamiques et évolutifs qui ont fait l'histoire de la Terre. Les roches les plus anciennes connues ont été datées à ce jour à 3.96 Ga (Bowring et al. 1989) dans des gneiss de la Province des Esclaves au Canada; des zircons, minéraux très résistants à l'altération et au métamorphisme, trouvés en Australie dans des formations précambriennes d'origine sédimentaire possèdent des âges encore plus anciens allant jusqu'à 4.4 Ga (Wilde et al. 2001). La multiplication des études géologiques des chaînes de montagne récentes ou passées nous permettent d'aborder l'histoire de la croûte et de comprendre les processus dynamiques qui régissent sa formation.

L'une des questions fondamentales qui demeure très controversée concerne le taux de formation de la croûte continentale (Fig. 1). Certains chercheurs ont défendu l'idée qu'elle soit apparue il y a plus de 4 milliards d'années (Fyfe 1978; Armstrong 1981) pour être ensuite recyclée par des processus d'érosion, de sédimentation, de fusion partielle et de

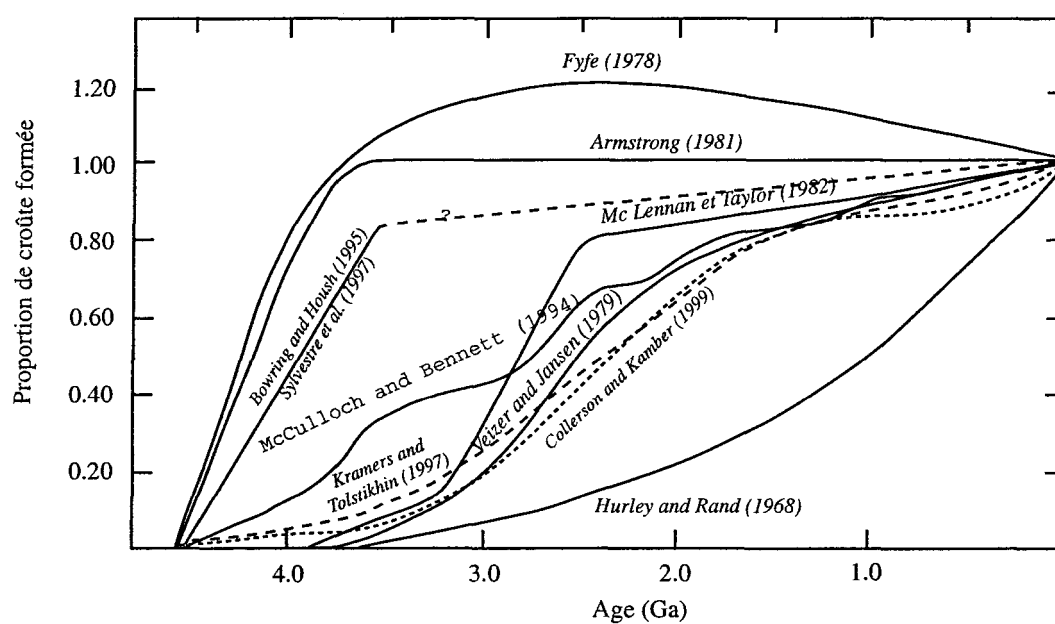


Figure 1 : Courbes de croissance de la croûte continentale au cours du temps illustrant les différents modèles qui ont été proposés dans la littérature. Modifié de Taylor et McLennan 1985.

subduction. D'autres hypothèses envisagent une formation plus continue depuis cette époque (Hurley et Rand 1969; Veizer et Jansen 1979) ou marquée par des événements de croissance épisodiques (McLennan et Taylor 1982, McCulloch et Bennett 1994). Dans ce dernier scénario, des matériaux provenant du manteau terrestre seraient alors ajoutés en quantité importante à la croûte continentale déjà existante au cours d'événements orogéniques majeurs. A l'heure actuelle les connaissances sur la tectonique des plaques et les processus qui régissent la formation et le recyclage de la croûte continentale sont relativement bien définis. Un grand nombre de chercheurs sont en accord avec le fait que de la croûte continentale peut être recyclée: des sédiments sont enfouis dans le manteau le long de zones de subduction et certaines parties de la lithosphère peuvent être délaminées lors des collisions continentales. Le modèle de Hurley et Rand (1969) basé sur l'hypothèse que la distribution des âges sur les continents reflétait le taux de croissance crustale n'est, dans cette perspective, qu'une estimation du taux de croissance crustale minimal. La majorité des chercheurs demeure toutefois sceptique face au modèle d'un recyclage crustal détruisant un très fort volume de croûte archéenne, comme Armstrong l'a proposé. Il ressort néanmoins de la figure 1, à l'exception du modèle de Hurley et Rand (1969), que les deux premiers milliards d'années de l'histoire de la Terre (période archéenne: 4.55-2.5 Ga) doivent être considérés comme une période de croissance crustale majeure.

Les seuls vestiges de cette période affleurent au sein des grands boucliers formant le coeur des continents actuels (Fig. 2). On trouve de la croûte archéenne sur tous les continents et les principales associations lithologiques observées sont: (1) des terrains faiblement métamorphisés, composés de granites et de séquences de roches vertes (greenstone belt); (2) des terrains de haut grade métamorphique composés principalement de gneiss; et (3) de larges formations sédimentaires et d'intrusions granitiques tardives. Les approches géologiques que

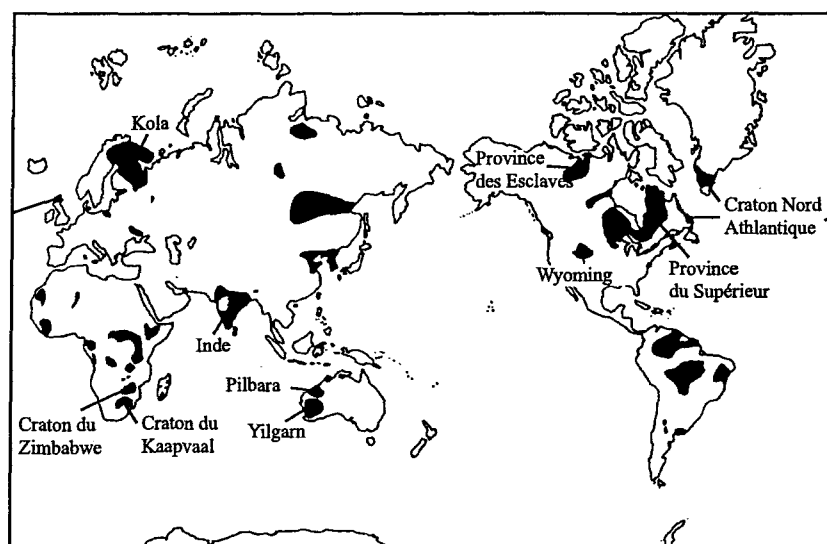


Figure 2: Répartition mondiale (en noir) des cratons archéens.

Tiré de Taylor et McLennan 1985.

L'on utilise pour comprendre leur histoire sont le plus souvent des approches comparatives par rapport aux mécanismes actuels que l'on comprend beaucoup mieux. Néanmoins la transposition des mécanismes actuels de formation crustale avec ceux existant à l'archéen ne peuvent se faire sans tenir compte du fait que la température du manteau a fléchi à un taux d'environ 100 K par Ga pour les deux derniers milliards d'années (Nisbet et al. 1993; Abbott et al. 1994). La Terre perd présentement plus de la moitié de sa chaleur au cours de la création et de la destruction des plaques tectoniques (Bickle 1984); à l'Archéen il existait probablement des mécanismes équivalents de perte de chaleur mais opérant à des taux plus élevés, ce qui pourrait se traduire par une influence marquée sur la composition des croûtes océanique et continentale.

Les mécanismes régissant la croissance crustale à l'archéen peuvent être divisés en deux catégories: le modèle d'arc océanique et le modèle de plateau océanique. Le premier suggère que les nouveaux continents se forment au niveau des zones de subduction par fusion partielle du coin du manteau sous la plaque subductée, parfois même par fusion partielle de la plaque subductée elle-même (Kay et Kay 1986; Reymer et Schubert 1986; Plank et Langmuir 1988). Ce type de modèle est essentiellement basé sur le fait que la croûte continentale supérieure, à l'Archéen, montre beaucoup de similitudes avec les magmas des zones de convergence actuelle (Martin 1994). Une question demeure toutefois en suspens, à savoir si le volcanisme d'arc peut extraire suffisamment de matériel pour former le volume de croûte continentale observé. Le second type de modèle fait appel à des plumes mantelliques (Abouchami et al. 1990; Boher et al. 1992; Stein et Hofmann 1994; Stein et Goldstein 1996) larguant de larges quantités de laves basaltiques à la surface de la Terre pour constituer des plateaux océaniques. Lorsque ceux-ci atteignent une zone de subduction, la plupart sont trop épais et trop dense pour être enfouis dans le manteau et deviendraient donc une partie intégrale des continents (Abbott et al. 1997; Petterson et al. 1997). Les processus magmatiques de

fusion partielle, de cristallisation fractionnée et de mélange de magma le long des marges continentales se superposent à ces mécanismes et entraînent une modification de la composition de la croûte continentale qui devient de plus en plus siliceuse avec le temps. La prise de position pour l'un ou l'autre de ces modèles, ou une combinaison des deux, n'est sûrement pas simple et nécessite diverses approches incluant des études géologiques, géochronologiques, géochimiques et géophysiques.

Cette thèse choisit l'une de ces approches, à savoir la géochimie des isotopes radiogéniques, pour étudier des régions où affleurent des roches précambriennes témoins des premiers temps de l'histoire de la Terre. L'utilisation des isotopes radiogéniques vise plus précisément à:

- (1) Définir les compositions isotopiques en Pb, Nd et Hf des roches intrusives et des séquences volcaniques mises en place lors des principaux événements tectoniques ayant affecté les régions étudiées.
- (2) Déterminer dans chaque région la proportion des apports crustaux par injection directe du manteau ou par recyclage d'une croûte déjà existante.
- (3) Quantifier en utilisant la combinaison des différents systèmes isotopiques la part de matériel crustal recyclé.
- (4) Apporter de nouvelles contributions à la compréhension de l'histoire géologique de ces domaines.
- (5) Rediscuter dans un cadre plus général de la croissance et de l'évolution de la croûte continentale.

Nous avons eu à faire face à deux choix majeurs: celui des outils isotopiques à mettre en œuvre et le choix des objets géologiques à étudier. Avant de présenter plus spécifiquement

le corps de notre travail, nous faisons ci-dessous des remarques pertinentes au choix des approches analytiques et des régions-cibles.

Les isotopes radiogéniques de systèmes tels que Sm-Nd, U-Th-Pb ou Lu-Hf sont largement utilisés pour caractériser la signature et l'évolution des réservoirs mantelliques et crustaux, de même que leurs interactions mutuelles au cours des temps géologiques (Allègre 1987). L'un des avantages de la géochimie des isotopes radiogéniques, lié à la nature même des processus de désintégration radioactive impliqués, est de coupler des informations pertinentes à la fois dans l'espace et le temps concernant l'histoire d'un segment crustal au sein d'une zone orogénique. Nous avons choisi de jumeler les informations de trois systèmes isotopiques, dans la mesure où la composition des matériaux le permettait. Les isotopes du Pb sont un traceur privilégié de l'âge et de l'hétérogénéité des régions sources de roches magmatiques du fait de fractionnements importants entre les teneurs respectives de U, Th et Pb dans les différents réservoirs impliqués (*e.g.* manteau, croûte ou sédiments). En outre, à l'Archéen, les variations du rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ permettent de retracer des processus de courte période, en raison de la courte demi-vie de l'isotope ascendant (^{235}U). Le traceur isotopique Sm-Nd fait intervenir deux éléments du groupe des terres-rares, éléments très peu sensibles aux processus d'altération et de métamorphisme et présents en quantités analysables dans pratiquement tous les types de roches. Comme c'est le traceur le plus couramment utilisé, il permet de faire des comparaisons à l'échelle régionale. En raison de la demi-vie très élevée du ^{147}Sm , ce traceur serait, en principe, peu discriminatoire à l'Archéen là où les processus de croissance crustale sont très rapides. En comparaison, le traceur isotopique Lu-Hf devrait s'avérer un meilleur discriminant en raison de la demi-vie plus courte de l'isotope-père (^{176}Lu) et d'un plus grand écart durant les processus de fusion partielle entre les coefficients de partage de Lu et Hf (Patchett 1983). Jusqu'à présent la détermination des compositions isotopiques de Hf par spectrométrie de masse à ionisation thermique s'est heurtée à des

difficultés techniques majeures en raison de son fort potentiel d'ionisation. La nouvelle génération d'instruments associant une source plasma, un secteur magnétique et un spectromètre de masse avec configuration en collecteurs multiples (MC-ICP-MS), permet maintenant de mesurer les compositions isotopiques en hafnium avec haute précision et justesse sur des échantillons ne contenant que de très faibles quantités (Blichert-Toft et al 1997; Blichert-Toft et Albarède 1997).

Le craton nord-américain est un lieu privilégié pour étudier l'origine et l'évolution de la croûte continentale dans son ensemble puisqu'il constitue à lui seul plus de 20 % des terrains précambriens du globe (Fig. 3). Le programme de recherche LITHOPROBE, regroupant des géoscientifiques de diverses disciplines, a permis de construire des bases de données géochronologiques, géologiques, géochimiques et géophysiques pertinentes à la formation du Bouclier canadien (Clowes et al. 1992; cf. Fig. 3). Le centre du continent nord-américain est constitué de différents terrains archéens (Wyoming, Slave, Nain, Supérieur, Rae, Hearne) séparés par un ensemble d'orogènes paléo-protérozoïques dont l'âge est compris entre *ca.* 2.0 et 1.6 Ga (Hoffman 1989). Ce noyau cratonique central est bordé au S-SE par la Province de Grenville, puis par des orogènes phanérozoïques comme les Appalaches ou les Cordillères de l'ouest.

La première région d'étude s'inscrivait directement dans le cadre d'un des transects du programme LITHOPROBE, soit le transect ECSOOT¹ (Fig. 3). Le craton du Rae au Sud de la Baie d'Ungava, renommé récemment « core zone », est localisé entre deux orogènes paléoprotérozoïques, celui des Torngat à l'est et du Nouveau Québec à l'ouest (Fig. 4). C'est une zone cratonique exposant des segments de la croûte inférieure (faciès amphibolite

¹ ECSOOT: Eastern Canadian Shield Onshore-Offshore Transect

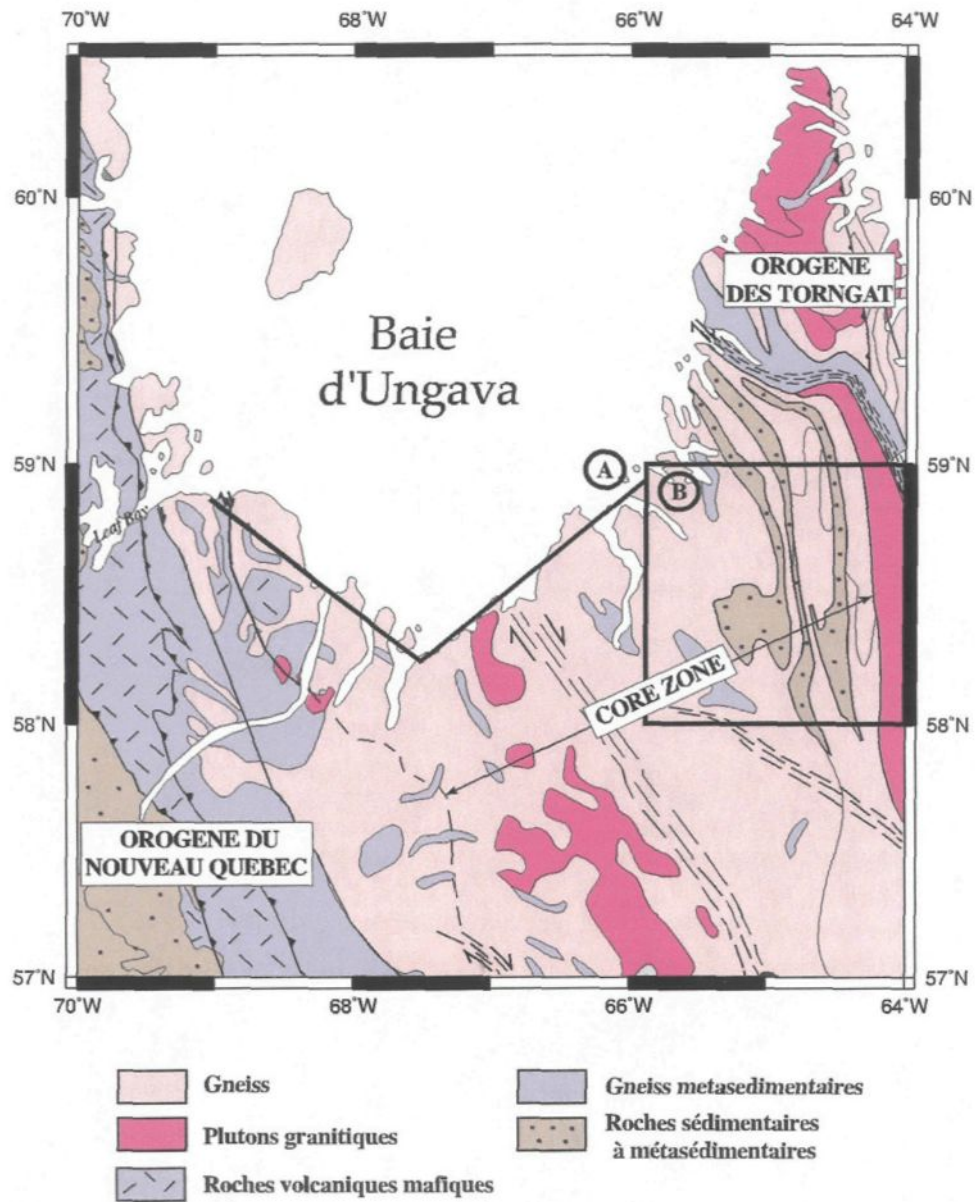


Figure 4 : Carte de localisation des deux régions étudiées (A et B) dans le cadre du projet ECSOOT. Voir chapitre 1 de cette thèse.

supérieur et granulite) interprétée comme l'extension méridionale de la Province de Churchill (Hoffman 1989, 1990). Cette hypothèse reposait essentiellement sur des études tectoniques; aucune étude géochronologique ou géochimique n'avait été réalisée avant le début du projet. Les événements orogéniques ayant affecté ce craton ont été datés à *ca.* 1.8 Ga, âge correspondant à un épisode de croissance crustale juvénile important à l'échelle du globe (Patchett et Kouvo 1986; Patchett et Arndt 1986; McCulloch et Bennett 1994).

La seconde région d'étude est constituée entièrement de terrains archéens faisant partie de la Province du Supérieur, l'un des cratons archéens les plus grands du globe en surface exposée (Fig. 5). La Province du Supérieur a été divisée (Card 1990) en différentes ceintures d'extension est-ouest sur la base de données lithotectoniques: (1) domaine volcano-plutonique; (2) domaine méta-sédimentaire; (3) domaine plutonique; et (4) gneiss de haut grade métamorphique (Fig. 5). Jusqu'à présent la plupart des données isotopiques dans la partie orientale du Supérieur ont été obtenues pour les ceintures de l'Abitibi et du Pontiac. On y a montré que les assemblages supracrustaux présentent des signatures isotopiques très juvéniles (Gariépy et Allègre 1985; Dupré et Arndt 1990; Carignan et al. 1993; Bédard et Ludden 1997), interprétées comme le reflet d'un mode de formation en milieu océanique. En effet, ces ceintures n'exposent pas de socle métamorphique ancien, les seuls indices de matériaux anciens étant représentés par des zircons détritiques présents dans les séquences métasédimentaires du Pontiac (Gariépy et al. 1984; Feng et Kerrich 1991; Davis 1992). Toutefois dans la sous-province volcano-plutonique de La Grande, située plus au nord (Fig. 5), on a trouvé un socle fait de gneiss tonalitiques datés à 2.8-2.9 Ga (David 1996, David et Parent 1997, Parent 1998); ceci outre la présence dans ces gneiss de zircons hérités antérieurs à 3.0 Ga et de zircons beaucoup plus anciens (jusqu'à 3.8 Ga; Paquette et al. 1997) dans certaines formations sédimentaires. Dans ce contexte, il nous apparaissait important de mener des études isotopiques dans la partie nord-est de la Province du Supérieur, ce qui fut fait le

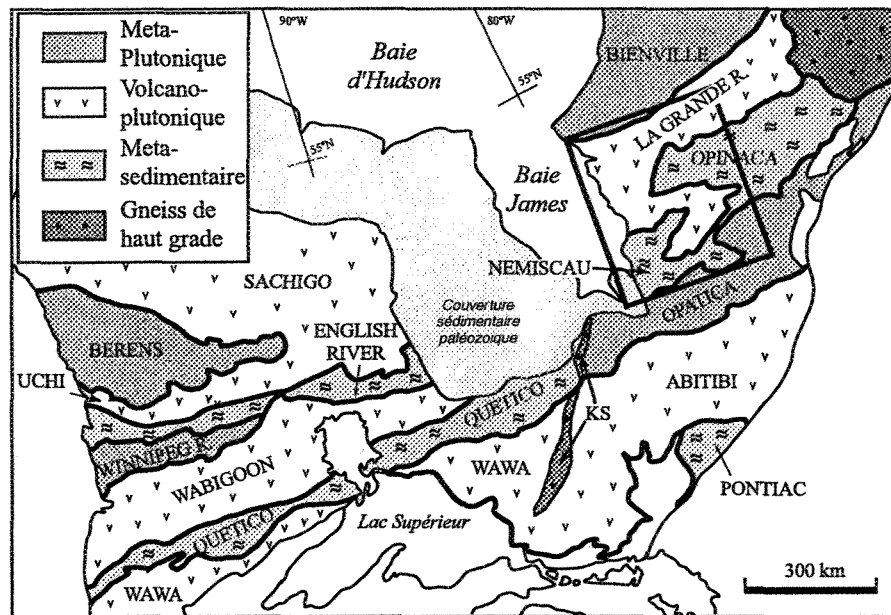


Figure 5 : Carte de la Province du Supérieur, modifiée d'après Card et King (1992), montrant la répartition des différentes sous-provinces. Le rectangle indique la localisation des régions d'étude couvertes aux chapitres 2 et 3 de cette thèse.

long d'un transect S-N couvrant les sous-provinces de La Grande et de Nemiscau (Fig. 5) et, en partie seulement, celles d'Opatika et Bienville. L'ensemble de ce travail permet donc d'examiner, par le biais de la géochimie des isotopes radiogéniques, les processus de croissance crustale vers la fin de l'Archéen, ceci dans divers contextes géotectoniques: croûte inférieure, ceinture méta-sédimentaire et assemblages supra-crustaux mafiques et felsiques.

La thèse est présentée sous forme de trois articles, rédigés dans la langue anglo-saxonne, soumis et/ou destinés pour publication dans des revues scientifiques internationales. Les trois chapitres principaux de cette thèse se répartissent comme suit:

- Le premier traite des données isotopiques Pb et Nd obtenues dans la partie septentrionale du «core zone» de la Province de Rae. Il met en évidence que cette «zone centrale» fut déjà métamorphisée, vers la fin de l'Archéen, au faciès des granulites.
- Le second est principalement consacré à la caractérisation en Pb, Nd et Hf des roches plutoniques mises en place entre 2.9 et 2.6 Ga dans les sous-provinces de La Grande, Nemiscau et Opatika. Il quantifie l'importance du recyclage crustal (typiquement 20-50%) dans un contexte où la présence d'un socle ancien est un facteur déterminant.
- Le dernier porte sur la géochimie élémentaire (majeurs/traces) et isotopique (Nd-Hf-Pb) de séries volcaniques (mafiques/ultramafiques) présentes dans la sous-province de La Grande. Ces travaux permettent de mieux cerner la composition du manteau archéen, en dépit de la mise en place des séquences volcaniques au travers d'un segment cratonique ancien.

De plus, le lecteur trouvera dans l'annexe 1 une description exhaustive du protocole analytique mis en place pour l'analyse des isotopes du Lu et de l'Hf par ICP-MC-MS, protocole auquel j'ai consacré, en équipe, de très nombreuses heures de travail et de validation. L'annexe 2 présente un résumé d'un article récemment soumis à *Economic Geology* dans lequel mon

principal rôle a été de mettre en place au laboratoire le protocole expérimental de l'analyse des isotopes du Pb sur des pyrites.

Références

- Abbott D., Burgess L. and Longhi J. (1994) An empirical thermal history of the Earth's upper mantle. *J. Geophys. Res.* **99**, 13835-13850.
- Abbott D.H., Drury R., Mooney W. (1997) Continents as lithological icebergs: the importance of buoyant lithospheric roots. *Earth Planet. Sci. Lett.* **149**, 15-27.
- Abouchami W., Boher M., Michard A. and Albarède F. (1990) A major 2.1 Ga event of mafic magmatism in West Africa: an early stage of crustal accretion. *J. Geophys. Res.* **95**, 17605-17629.
- Allègre C.J. (1987) Isotope geodynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **86**, 175-203.
- Armstrong R.L. (1981) Radiogenic isotopes: the case study for crustal recycling on a near steady state non-continental-growth Earth. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **301**, 443-472.
- Bédard P. and Ludden J.N. (1997) Nd-isotope evolution of Archaean plutonic rocks in the southeastern Superior Province. *Can. J. Earth Sci.* **34**, 286-298.
- Bickle M.J. (1984) Variation in tectonic style with time: Alpine and Archean systems. In: *Patterns of change in Earth history*, (eds. H.D. Holland and A.F. Trendall). Springer-Verlag, Berlin. pp. 357-370.
- Blichert-Toft J. and Albarède F. (1997) The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 243-258.

- Blichert-Toft J., Chauvel C. and Albarède F. (1997) Separation of Hf and Lu for high precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 248-260.
- Boher M., Abouchami W., Michard A., Albarède F. and Arndt N.T. (1992) Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga. *J. Geophys. Res.* **97**, 345-369.
- Bowring S.A., Housh T. (1995) The Earth's Early evolution. *Science* **269**, 1535-1540.
- Bowring S.A., Williams I.S. and Compston W. (1989) 3.96 Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada. *Geology* **17**, 971-975.
- Card K.D. (1990) A review of the Superior Province of the Canadian Shield, a product of Archean accretion. *Precambrian Res.* **48**, 99-156.
- Card K.D. and King J.E. (1992) The tectonic evolution of the Superior and Slave provinces of the Canadian Shield. *Can. J. Earth Sci.* **29**, 2059-2065.
- Carignan J., Gariépy C., Machado N. and Rive M. (1993) Pb isotopic geochemistry of granitoids and gneisses from the late Archean Pontiac and Abitibi subprovinces of Canada. *Chem. Geol.* **106**, 299-316.
- Clowes R.M., Cook F.A., Green A.G., Keen C.E., Ludden J.N., Percival J.A., Quinlan G.M. and West G.F. (1992) Lithoprobe: new perspectives on crustal evolution. *Can. J. Earth Sci.* **29**, 1813-1864.
- Collerson K.D. and Kamber B.S. (1999) Evolution of continents and the atmosphere inferred from Th-U-Nb systematics of the depletedd mantle. *Science* **283**, 1519-1522.
- David J. (1996) Géochronologie du Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 29 pp.
- David J. and Parent M. (1997) Géochronologie U-Pb du projet Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 88 pp.

- Davis D.W. (1992) Age constraints on deposition and provenance of Archean sediments in the southern Abitibi and Pontiac subprovinces from U-Pb analyses of detrital zircons. LITHOPROBE Abitibi-Grenville transect. Report **25**, 147-150.
- Dupré B. and Arndt N.T. (1990) Pb isotopic compositions of Archean komatiites and sulfides. *Chem. Geol.* **85**, 35-56.
- Feng R. and Kerrich R. (1991) Single zircon age constraints on the tectonic juxtaposition of the Archean Abitibi greenstone belt and Pontiac subprovince, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3437-3441.
- Fyfe W.S. (1978) Evolution of the earth's crust: modern plate tectonics to ancient hot spot tectonics? *Chem. Geol.* **23**, 89-114.
- Gariépy C. and Allègre C.J. (1985) The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2371-2383.
- Gariépy C., Allègre C.J. and Lajoie E. (1984) U-Pb systematics in single zircons from the Pontiac sediments, Abitibi greenstone belt. *Can. J. Earth Sci.* **21**, 1296-1304.
- Hoffman P.F. (1989) Precambrian geology and tectonic history of North America. In *The Geology of North America- An overview* (eds. A.W. Bally and A.R. Palmer). Boulder, Colorado.
- Hoffman P.F. (1990) Dynamics of the tectonic assembly of northeast Laurentia in geon 18 (1.9-1.8 Ga). *Geosci. Can.* **17**, 222-226.
- Hurley P.M. and Rand J.M. (1969) Pre-drift continental nuclei. *Science* **164**, 1229-1242.
- Kay R.W. and Kay S.M. (1986) Petrology and geochemistry of the lower continental crust: an overview. In *The Nature of the Lower Continental Crust* (eds. J.B. Dawson, D.A. Carswell, J. Hall and K.H. Wedepohl). pp. 147-159.

- Kramers J.D. and Tolstikhin I.N. (1997) Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chem. Geol.* **139**, 75-110.
- Martin H. (1994) The Archean grey gneisses and the genesis of continental crust. In *Archean crustal evolution* (ed. K.C. Condie). Elsevier, Amsterdam. pp. 205-259.
- McCulloch M.T. and Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: Geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4717-4738.
- McLennan S.M. and Taylor S.R. (1982) Geochemical constraints on the growth of the continental crust. *J. Geol.* **90**, 347-361.
- Nisbet E.G., Cheadle N.T., Arndt N.T. and Bickle M.J. (1993) Constraining the potential temperature of the Archean mantle: a review of the evidence from komatiites. *Lithos* **30**, 291-307.
- Paquette L., Gauthier M., Chartrand F. and Machado N. (1997) La formation d'Apple et ses conglomérats uranifères pyriteux Archéens, région des lacs Sakami et Yasinski, territoire de la Baie James. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Report DV 97-03 (abstr.).
- Parent M. (1998) Géochronologie U-Pb du Moyen-Nord, Phase II. Ministère des Ressources Naturelles du Québec, Open file report, 61 pp.
- Patchett P.J. (1983) Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 81-91.
- Patchett P.J. and Arndt N.T. (1986) Nd isotopes and tectonics of 1.9-1.7 Ga crustal genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **78**, 329-338.

- Patchett J. and Kouvo O. (1986) Origin of continental crust of 1.9-1.7 Ga age: Nd isotopes and U-Pb zircon ages in the Svecokarelian terrain of south Finland. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**, 1-12.
- Petterson M.G., Neal C.R., Mahoney J.J., Kroenke L.W., Saunders A.D., Babbs T.L., Duncan R.A., Tolia A.D. and McGrail B. (1997) Structure and deformation of north and central Malaita, Solomon Islands: tectonic implications for the Ontong Java Plateau-Solomon arc collision and for the fate of oceanic plateaus. *Tectonophysics* **283**, pp. 1-33.
- Plank T. and Langmuir C.W. (1988) An evaluation of the global variations in the major element chemistry of arc basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 349-370.
- Reymer A. and Schubert G. (1986) Rapid growth of some major segments of continental crust. *Geology* **14**, 299-302.
- Stein M. and Hofmann A.W. (1994) Mantle plumes and episodic crustal growth. *Nature* **372**, 63-68.
- Stein M. and Goldstein S.L. (1996) From plume head to continental lithosphere in the Arabian Nubian Shield. *Nature* **382**, 773-777.
- Sylvestre P.J., Campbell I.H. and Bowyer D.A. (1997) Niobium/Uranium evidence for early formation of the continental crust. *Science* **275**, 521-523.
- Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Veizer J. and Jansen S.L. (1979) Basement and sedimentary recycling and continental evolution. *J. Geol.* **87**, 341-370.
- Wilde S.A., Valley J.W., Peck W.H. and Graham C.M. (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* **409**, 175-178.

CHAPITRE 1

**Sm-Nd and Pb-Pb isotopic signatures of the Core Zone to the SE Churchill Province,
Ungava Bay area, Canada: insights on late Archean and Paleoproterozoic crust-
building processes**

Hélène Isnard*, Clément Gariépy*, Pierre Verpaelst** and Jean David*

* GEOTOP-UQAM, C.P. 8888 Succ. Centre-ville, Montréal QC, Canada H3C 3P8

** Ministère des Ressources Naturelles du Québec

1.1. Abstract

Pb and Nd isotope data for supracrustal units, granitoid intrusives and tonalitic basement rocks from Ungava Bay in the Southeastern Churchill Province provide constraints on the Proterozoic (1.8 Ga) crustal evolution of this area. The basement tonalitic gneisses are the dominant lithology and yield $\epsilon\text{Nd}(1.8)$ values between -9.7 and -15.8 . These results are consistent with an Archean source for the gneisses. Granitoid/pegmatitic veins and pods occurring within the gneisses have comparable $\epsilon\text{Nd}(1.8)$ values of -8.4 to -14.5 . Furthermore, $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ ratios (mean = -0.57 ± 0.03) are significantly lower than those of the gneisses (-0.49 ± 0.03), suggesting that the granitoids represent melts of the tonalitic basement. The majority of the supracrustal assemblages consist of metasedimentary rocks of the Lake Harbour Group that yield $\epsilon\text{Nd}(1.8)$ values in the range of -11.8 to -13.4 , unequivocally indicating late Archean crustal sources. In contrast, small rafts of mafic-ultramafic amphibolite gneisses yield $\epsilon\text{Nd}(1.8)$ values of -10 to $+4$ suggesting that they represent Proterozoic mafic magmatism derived from a depleted mantle, but these magmas underwent crustal contamination during emplacement.

Pb isotopic results were obtained on K-feldspars from granitoid intrusions and basement tonalitic gneisses. The K-feldspars were leached to remove radiogenic lead attributed to the in-situ decay of U and Th and yielded Pb-Pb isochrons consistent with a Paleoproterozoic origin (ca. 1.8 Ga). However, leach residues from the K-feldspars have $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios that plot to the left of the Pb-Pb meteoritic isochron at $T=1.8$ Ga and the least radiogenic residues have late Archean signatures. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios

of the residues are much higher than those typically found in late Archean upper crustal rocks. Pb data are best reconciled by recycling of Archean rocks through the lower crust where high grade metamorphic processes severely deplete the U content of the crust in the late Archean yielding reservoirs with low U/Pb and high Th/U ratios.

The combined Nd and Pb isotope data indicate that the Ungava Bay lithologies represent Archean crust that was reworked at 1.8 Ga and may be related to Archean Superior crust exposed in the northern part of Ungava Bay. In addition, the Pb isotopes suggest that the protoliths to the Proterozoic granitoids were depleted in U by a late Archean high grade metamorphic event several hundred Ma before the Proterozoic orogenic event that formed the granitoids. Thus, Nd and Pb isotopic data underline the importance of intracrustal recycling versus juvenile crustal addition during this 1.8 Ga Proterozoic orogenic event.

1.2. Introduction

The origin of the lower continental crust, the timing of high-grade metamorphic events that affected it, and the tectono-magmatic events it went through are key to unraveling the processes leading to its stabilization and preservation through geological time. Radiogenic isotope tracers, especially when coupled to accurate geochronological information, have had a marked impact on our understanding of crust-building processes as they help, for example, to distinguish between additions of materials from the pristine or

the depleted mantle, from subducted oceanic slabs, or from the reworking of older pre-existing crustal segments.

The Sm-Nd isotopic system is a robust tracer of crust-building mechanisms because both parent and daughter elements have very close geochemical properties, thus their relative abundances are, in principle, little modified by processes such as metamorphism or water-rock interactions (Goldstein 1988). However, this feature cannot be taken for granted in rocks metamorphosed at very high-grade and/or close to partial melting conditions (Whitehouse et al. 1996; Moorbath et al. 1997). Lead is also a powerful tracer of mass transfer processes within the Earth because: i) its three radiogenic isotopes are the decay products of radioactive parents with quite different and relatively short half-lives; ii) the geochemical behaviour of U and Th, under crustal conditions, may be very different from that of Pb; and iii) the overall abundances of Pb in crustal rocks is at least one order of magnitude greater than in mantle-derived mafic melts. In addition, the U-Th-Pb isotopic system can be complexly disturbed during high-grade metamorphism (Moorbath et al. 1969), notably during amphibolite to granulite facies transition (Whitehouse 1989, 1990; Whitehouse et al. 1996).

The Precambrian shield of North America is dominated by a series of Archean crustal blocks (*e.g.* the Superior, Wyoming, Slave, Nain, Hearne or Rae provinces) separated from one another by extended orogenic belts of Paleoproterozoic age, many of which likely stitched together the “micro-continents” that stabilized in the Archean (Hoffman 1988, 1989a). Indeed, *ca.* 1.9 to 1.7 Ga tectonothermal (orogenic) events are ubiquitous in North America, Greenland and Baltica where they coincide with major

episodes of continental crust accretion. The Trans-Hudson Orogen, for one, contours the western and northwestern margin of the Superior Province and is a classical example of the addition of juvenile mantle resulting in extensive crustal growth during the Paleoproterozoic (Patchett and Arndt, 1986; Lucas et al. 1996). Similarly, the Paleoproterozoic southeastern Churchill Province of Labrador (Fig. 1) sutured the Archean terranes of the Superior and the Nain provinces.

This study focuses on the Sm-Nd and the Pb-Pb isotope systematics of high-grade gneisses from the interior of the southeastern Churchill Province, in areas located south of the shore of Ungava Bay (Fig. 1). The isotope tracer data are used in conjunction with U-Pb geochronological results in order to: i) determine the ultimate origin of the deep crustal rocks exposed and ascertain whether they represent a continuous vs. discrete lithotectonic assemblage; ii) define the isotopic behaviour of the parent-daughter pairs in response to high-grade metamorphism and partial melting; iii) yield insights into how lower crustal processes operated during orogenesis; and iv) evaluate the extent of crustal recycling at *ca.* 1.8 Ga in the SE Churchill Province.

1.3. Geological setting

The geological division and comprehension of the SE Churchill Province (SECP) in Quebec and Labrador have evolved in the past ten years (Hoffman, 1989b, 1990; Hall et al. 1995; Wardle and Van Kranendonk, 1996; James et al. 1996; and references therein). The SECP (Fig. 1) comprises two Paleoproterozoic orogenic belts: i) the New Quebec Orogen

to the west, that consists of low-grade volcano-sedimentary units accumulated along the margin of the Archean Superior Province that were westwardly folded and thrust over it; and ii) the Torngat Orogen to the east, a doubly vergent thrust and fold belt which parallels the western margin of the Archean Nain craton. The central part of the SECP (Fig. 1), now defined as the *core zone* (James et al. 1996), consists of intervening segments of high-grade Archean gneisses, frequently strongly migmatized, that were trapped between the New Quebec and the Torngat orogens during convergence of the Superior and Nain cratons (Wardle and Van Kranendonk, 1996).

In order to better understand the tectonic assembly of the core zone, field observations and sampling of key geological units were done, within the framework of the LITHOPROBE program, along a shoreline transect in southern Ungava Bay (labeled "A" on Fig. 1) from Leaf Bay, in the NW, to Rivière George in the NE (Bardoux et al. 1994, 1998). Additional fieldwork and sampling were carried out inland by the Ministère des Ressources naturelles of Québec (Verpaelst et al. 1999) in the Koroc River area (labeled "B" on Fig. 1; illustrated on Fig. 2).

1.3.1 The core zone

The principal lithology exposed alongshore of Ungava Bay and in the Koroc River area consists of strongly deformed, upper amphibolite to granulite facies, grey tonalitic gneisses that were systematically migmatized, partially melted and/or intruded by granitoid swards and veins that clearly overprint everywhere the gneissic fabric (Bardoux et al.

1994). The tonalitic gneiss' content in younger granitoid materials typically ranges from 10% to 40%. In the Koroc River area, Verpaelst et al. (1999) distinguished, at the map scale, between tonalitic and granitic gneisses respectively defined as being the Kangiqsualujjuaq and the Baudan complexes (Fig. 2). Thin slabs of upper amphibolite marble and siliciclastic sediments, generally associated with mafic and ultramafic gneisses, occur as small rafts throughout the core zone. Alongshore of Ungava Bay, similar slabs become thicker and more frequent from the NE to the NW (Bardoux et al. 1998). The Lake Harbour Group, located towards the east of the core zone (Figs. 1 and 2) and clearly involved in the formation of the Torngat Orogen (St-Onge et al. 2002), contains similar marble and siliciclastic amphibolites albeit with rarer mafic and ultramafic units.

The two main structural characteristics of the core zone are the ubiquitous isoclinal folding style and the presence of discrete, crustal-scale shear zones which parallel the New Quebec and the Torngat orogens; the shear zones have field extents in excess of several hundreds of kilometers. The folding events and the development of craton-scale shear zones is thought to result from at least two phases of Paleoproterozoic deformation and metamorphism that occurred in a transpressional tectonic environment (Wardle et al., 2002). In the Torngat Orogen and the eastern portion of the core zone, movement along the main shear structures was predominantly sinistral (*e.g.* Abloviak and Falcoz shear zones); in the western portion, Paleoproterozoic displacements along the George River Shear Zone (GRSZ) and the Lac Tudor shear zone were clearly dextral. In view of some of these observations, Scott and St-Onge (1998) suggested the possibility that the core zone may represent a collage of discrete terranes, lumped together during the Paleoproterozoic and

then stitched with the New Quebec and Torngat orogens as a result of the tectonic convergence of the Superior and Nain cratons.

Numerous undeformed, mafic to felsic dikes, were injected into the core zone gneisses after the final phase of ductile deformation and during cooling/exhumation of the terrane. None of these dikes were studied herein.

1.3.2. The De Pas Batholith

The De Pas batholith is a major lower crustal intrusive feature consisting mainly of a megacrystic granite-granodiorite-charnockite assemblage (Van der Leeden et al. 1990; Dunphy and Skulski, 1996; James et al. 1996; Martelain et al. 1998). It extends discretely, for several hundreds of kilometers, west of the GRSZ and parallels to the New Quebec Orogen (Fig. 1). Along the shore of Ungava Bay and on strike with the projected extension of the De Pas batholith (*e.g.* nearby Locality 7; Fig. 1), there is no occurrence of massive plutonic rocks with clear-cut intrusive relationships with the host tonalite gneisses. Locality 7 rather exposes large amounts of granitoid melt veins and migmatites which obliterate the original textural features of the gneisses. The magmatic fabric of these granitoids is not deformed showing that they formed late in the tectonic history of the core zone. In addition, potential field data (gravity, magnetics) gathered over Ungava Bay show that features such as the De Pas batholith, the Lake Tudor and the George River shear zones clearly extend northwards over distances in excess of 100 km (Telmat et al. 1999; Bournon et al. 2001).

Consequently, we infer that the extensive granitoid melts present near locality 7 are magmatic features related in time and space to the formation of the De Pas batholith.

1.3.3. *The Torngat Orogen*

The Torngat orogen is a N-S striking orogen comprising three principal lithotectonic components (Fig. 1; Wardle et al. 1990) originally defined as being, from east to west: i) the Komaktorvik zone, made of reworked Archean tonalites and anorthosites of the Nain craton (Korstgard et al. 1987); ii) the Tasiuyak gneisses, consisting mainly of granulite-facies metasediments with a minimum depositional age of 1.95 Ga (Scott and Gauthier, 1996); and iii) the Lac Lomier complex exposing intensely mylonitized, granulite facies, tonalite gneisses and plutons as well as metasediments. In the Koroc River area (Fig. 2), Verpaelst et al. (1999) recognised an additional N-S striking unit occurring west of the Lac Lomier Complex *per se*: that is the Sukaliuk domain with lithological units similar to those of the core zone, albeit all metamorphosed to the granulite facies.

1.4. Geochronological background

U-Pb (isotope dilution TIMS) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (LA-ICP-MS) age data were obtained for minerals (zircon, titanite and monazite) separated from 14 samples collected in the study areas (Bardoux et al. 1994, Isnard et al. 1998, Verpaelst et al. 1999). The main goal of these studies were to define: i) the actual age(s) of the protoliths to the tonalitic gneisses;

ii) the timing of Paleoproterozoic deformation/metamorphism; and iii) the cooling history of the George River Shear Zone. The detailed results will be published elsewhere, however all available age data are summarized in Table 1.

1.4.1. Tonalitic gneisses

U-Pb zircon data for tonalitic gneisses collected along the shore of Ungava Bay yielded, for the most part, upper concordia intercepts in the range of 2.6 to 3.0 Ga. The age distribution patterns are essentially the same west and east of the GRSZ. In the Koroc River area tonalitic gneisses yielded LA-ICP-MS $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages between 2.9 and 2.7 Ga; in this area, a granitic gneiss from the Baudan complex (Locality No. 19; Fig. 2) was dated by isotope dilution TIMS at 2623 ± 4 Ma. All the zircon age data from the tonalitic gneisses, the main constituents of the core zone, show that they are dominantly made of materials with a crustal history dating back to the late Archean (Table 1), possibly even older than 3.0 Ga.

1.4.2. Paleoproterozoic deformation and metamorphism

The Paleoproterozoic orogenic events are characterized by high-grade metamorphism, core remobilization and intrusion of granitoid melts in a transpressional tectonic context. A sample collected to the NE of the GRSZ (Locality No. 10; Fig. 1) is a metamorphic melt phase sub-concordant to the gneissic layering. A single zircon grain yielded a concordant age of 1853 ± 3 Ma (Table 1) interpreted as the time when the gneiss

migmatized and/or partially melted. Similar ages of 1.85 Ga are reported for the development of crustal thickening in the Torngat orogen (Bertrand et al. 1993). A granitic dike (Locality No. 20; Fig. 2) from the Koroc River area, was emplaced at 1828 ± 2 Ma (Table 1) and is thought to represent a magmatic event associated with peak metamorphic conditions. An amphibolite raft (Locality No. 28; Fig 2) also yielded a minimum zircon age of 1.85 Ga.

U-Pb age results for minerals with relatively low closure temperatures (monazite, titanite) are available for Localities Nos. 1, 3 and 6. They yielded ages in the range of 1.80 to 1.76 Ga showing that these rocks cooled below amphibolite facies temperature conditions in the Paleoproterozoic. This includes single zircon grains from a mylonitic granodiorite vein concordant with the main foliation of the GRSZ (Locality 6) which yielded an age of 1799 ± 5 Ma. The granitoid melt from the inferred extension of the De Pas batholith (Locality No 7; Fig 1) yielded a U-Pb zircon age of 1805 ± 2 Ma: thus the magmatic activity west of the GRSZ post dating the gneisses was coeval with metamorphic events.

1.5. Sampling and analytical methods

Whole-rock Sm-Nd isotopic data were obtained for 35 samples collected in the study areas, including all of the samples previously studied for U-Pb geochronology. In addition, K-feldspar mineral separates from 18 samples were analysed for their Pb-Pb isotope systematics.

The samples consisted of: i) tonalitic gneisses typical of the core zone and granitic gneisses of the Baudan complex; ii) granodioritic, granitic and pegmatitic melt veins/pods within the gneisses; iii) an ultramylonite collected within the GRSZ; iv) a granitic sample inferred to be associated to the De Pas intrusives; v) mafic-ultramafic gneisses of the Nuvulialuk suite; vi) amphibolites of the Sukaliuk domain and granulites of the Lac Lomier complex; and vii) siliciclastic sediments from the Lake Harbour Group.

1.5.1. Analytical methods

Whole-rock samples for Sm-Nd analysis were powdered in an agate-lined shatter-box. Between 0.1 to 0.5 g of the powders were weighed in a teflon high-pressure vessel, mixed with a ^{149}Sm - ^{150}Nd tracer solution and $\text{HF}+\text{HNO}_3$ acids, and reacted under pressure at 150°C for 1 week. After evaporation the fluoride salts were converted to chlorides using 6N HCl. Chemical separation of Sm and Nd followed procedures modified after Richard et al. (1976). Isotopic determinations were done using a VG Sector 54 mass spectrometer operated in static (Sm) and dynamic (Nd) multi-collector modes. In the course of this study, the La Jolla Nd standard yielded a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.511849 ± 12 (2σ ; $n = 20$); total procedural blanks for Nd and Sm were less than 50 pg and negligible in all cases.

Lead isotopic compositions were determined on K-feldspar separates, a mineral that is Pb-rich and generally contains very little U and Th. This mineral thus approximates, at least in weakly metamorphosed igneous rocks, the initial Pb isotopic composition of its source. The K-feldspars were concentrated using a combination of heavy liquid (specially

to separate from plagioclase) and magnetic separation techniques. Typically, ~10 mg of clear, inclusion-free K-feldspar grains were hand-picked under a microscope from the 50 to 150 μm size fraction. The mineral grains were ultrasonically washed in H_2O , acetone and dried down. They were then leached using hot 6N HCl acid for 24 to 48 hours; this HCl leaching solution, hereafter labeled “L1”, was recovered separately. The mineral residue was then rinsed with distilled water, dried down and powdered in an agate mortar. The powders were further leached at room temperature using a dilute mixture of HF+HBr (~1N), for 30-60 minutes in an ultrasonic bath. The supernatants, hereafter labeled “L2”, and the residues (“R”) were recovered separately and re-dissolved in concentrated HF. The leaching treatments were aimed at removing, as much as possible, labile radiogenic Pb held in crystalline defects, cleavage surfaces or foreign mineral inclusions. The L1, L2 and R fractions were processed through anion-exchange chromatography following the procedure of Manhès et al. (1980). Pb was loaded on a Re filament using the silica gel-phosphoric acid technique and analysed on a VG Sector mass spectrometer with a Faraday detector. Replicate analyses of the NIST SRM-981 standard yielded a reproducibility of $\pm 0.05\%$ amu^{-1} (1σ) for filament loads in the range of 10-100 ng. Instrumental mass fractionation was 0.09% amu^{-1} and total procedural blanks smaller than 50 pg.

All Pb-Pb reference growth curves shown in this study were calculated using the values of the Canyon Diablo troilite for the initial composition of the Earth (Tatsumoto et al. 1973) and 4.46 Ga for its age (Allègre et al. 1996). The latter is thought to best represent the time at which the silicate Earth acquired its U-Th/Pb ratio following core formation (Allègre et al. 1996; Galer and Goldstein, 1996).

1.6. Results

1.6.1. *Sm-Nd*

The whole rock Sm-Nd isotopic signatures of investigated rock types show large variations (Table 2) with $\epsilon\text{Nd}_{(1.8 \text{ Ga})}$ values in the range of -15.8 to +4.1. The results are illustrated in conventional $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ vs. T diagrams (Fig. 3); T was arbitrarily set at 1.8 Ga, close to the age of peak Paleoproterozoic metamorphism, deformation and partial melting (Table 1).

The tonalitic gneisses ($n = 11$) from the Ungava Bay transect and the Koroc River area yield the least radiogenic $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values of -9.7 to -15.8 (Fig. 3a). These results correspond to depleted mantle model ages in the range of 2.8 to 3.1 Ga (Table 2). The granitoid/pegmatitic melt veins and pods ($n = 6$) occurring within the gneisses have quite comparable $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values ranging from -8.4 to -14.5 (Fig. 3b). These correspond, but for one granitic dyke at Locality No. 20, to depleted mantle model ages in the range of 2.5 to 3.0 Ga. The granitoid sample collected on strike with the extension of the De Pas batholith (Locality No. 7) yields a slightly more depleted composition with $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)} = -6.5$ and a depleted mantle model age of 2.4 Ga (Table 2). Kerr et al. (1994) and Dunphy and Skulski (1996) reported $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values in the range of -3 to -10 for rocks of the De Pas batholith outcropping south of our study area.

The mafic-ultramafic amphibolite gneisses ($n = 8$; Localities No. 24 to 31), all from the Koroc River area, have the most depleted compositions: their $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values range from +4.1 to 0.0 (Fig. 3c), with one exception from Locality No. 28 where $\epsilon Nd_{(1.8)} = -9.9$. The most depleted results were obtained on two ultramafic gneisses (Nos. 29 and 31) having $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values of +4.1 and +3.9. Almost identical isotopic compositions are reported for unmetamorphosed Paleoproterozoic mafic volcanics in the New Quebec Orogen and the Cape Smith belt (Smith and Ludden 1989; Hegner and Bevier 1989; Rohon et al. 1993; Skulski et al. 1993). These results are entirely consistent with derivation of the mafic-ultramafic materials from a depleted mantle reservoir, thus representing juvenile additions to this crustal segment. However, the spread of $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values towards less radiogenic compositions (Fig. 3c) requires some form of interaction with an older crustal reservoir through metamorphic reactions or magma/rock contamination. Two samples from the Sukaliuk domain, a hornblendite (Locality No. 37) and a metagabbro (No. 38) yield $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values of -0.8 and -5.2, respectively (Fig. 3c), corresponding to depleted mantle model ages of 2.3 and 2.8 Ga. However, these two mafic rocks have unusually high REE contents (Table 2) and atypically low Sm/Nd ratios which may indicate that their REE contents result from exchanges with crustal reservoirs.

Metasedimentary rocks ($n = 5$) from the Lake Harbour Group (Localities Nos. 32 to 36) all yielded comparable $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values in the range of -11.8 to -13.4 (Fig. 3d), corresponding to depleted mantle model ages of 2.7 to 3.1 Ga. This unequivocally suggests that their source areas consisted of late Archean crustal materials. Finally, two samples from the Lac Lomier complex, an orthopyroxene-bearing tonalite (Locality No. 41) and a

pegmatite (No. 40), yielded $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values of -6.8 (Fig. 3b), also suggesting the involvement of Archean material in their genesis.

1.6.2. *Pb-Pb*

The Pb isotopic results are listed in Table 3. For samples collected at Locality Nos. 5, 12 and 17, the HCl (L1) leaching experiments did not yield sufficient Pb to obtain reliable isotopic information, thus the results from the leaching experiment were discarded. Figures 4 and 5 illustrate the results only for those samples yielding reliable data for each of the L1, L2 and R aliquots (Table 3).

The diagrams of Fig. 4 show the results for six tonalitic gneisses and a granitic orthogneiss, arbitrarily divided according to their occurrence west or east of the GRSZ. In these basement gneisses, K-feldspar is typically found in rock that were migmatized or intruded by granitoid veins and melt pods. To a first approximation, it is reasonable to consider that most K-feldspars formed in the Paleoproterozoic when the rocks reached upper amphibolite and/or partial melting conditions. Indeed, monazite and titanite in these gneisses all record complete resetting of the U-Pb system at *ca.* 1.8 Ga (Table 1) and, under high-grade metamorphism, the latter have higher closure temperatures for U-Pb diffusion than K-feldspar (Mezger 1990). There are several features displayed by the data on Fig. 4.

Firstly, the L1 and L2 experiments always yield Pb isotopic compositions more radiogenic than that of their corresponding residue, demonstrating that “labile” (*i.e.* leachable in relatively mild acid solutions) uranogenic and thorogenic Pb is present in all

selected mineral fractions. This radiogenic Pb component(s) may be present, for example, in crystalline defects of the K-feldspars, in fluid inclusions or in foreign (soluble) impurities, none of which were detectable at the scale of microscopic hand-picking *i.e.* less than a few microns in size.

Secondly, simple linear regressions (unweighted for analytical errors) for the leachates-residue pairs are shown in Fig. 4. In the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, the gneisses collected west of the GRSZ yield tie-lines with slopes ranging from 0.103 to 0.128 (Fig. 4a), with a mean value of 0.112. These slopes correspond to Pb-Pb ages in the range of 1.7 to 2.1 Ga (mean = 1.84 Ga) and support our contention that K-feldspars and their "impurities" formed in the Paleoproterozoic. On a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (Fig. 4b), all gneisses also display correlated patterns: their $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios, calculated assuming a formation age of 1.8 Ga, range from 0.7 to 6.2. Gneisses from east of the GRSZ also yield leachate-residue Pb-Pb ages in the range of 1.7 to 2.1 Ga (Fig. 4c), as well as high Th/U ratios of 8.5 to 12.3 (Fig. 4d). As is the case for the Sm-Nd data, there is no evidence that the GRSZ separates gneiss terranes with different isotopic histories.

Figs. 5a and 5b show K-feldspar Pb isotopic results for five granitoid samples with clear intrusive relationships into the basement gneisses. As for the tonalitic gneisses, the granitoid K-feldspar leachates always are more radiogenic than their corresponding residue. In $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space (Fig. 5a), the three-point "isochrons" yield slopes in the range of 0.08 to 0.16 (mean = 0.127) corresponding to ages of 1.3 to 2.4 Ga (mean = 2.0 Ga). Note that the spread of isotopic compositions is very small, thus the age information derived from these data is highly imprecise at best, and can only be taken as indicative of

when the U-Pb system last equilibrated. In $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space (Fig. 5b), the leachate-residue aliquots also yield well correlated tie-lines with very different, and surprisingly high, $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios in the range of 4.8 to 18.5. These values are much higher than those typically observed ($\kappa \sim 3$) in unmetamorphosed granitoid intrusives of Precambrian age (*e.g.* Gariépy and Allègre, 1985; Carignan et al. 1993; Davis et al. 1996) and in the upper continental crust ($\kappa \sim 3.8$) as a whole (Taylor and McLennan, 1985).

Figs. 5c and 5d show the results from one tonalitic gneiss and two granitoid samples collected in the Koroc River area, for which the L1 and L2 experiments yielded unexpectedly radiogenic compositions (*cf.* insets in Figs. 5c and 5d for a comparison with the other samples). Their three-point tie-lines correspond to ages of 1.6-1.8 Ga and Th/U ratios of 0.7 to 3.5; the larger spread of Pb isotopic compositions in these samples likely yields tighter constraints on the actual closure age of the isotopic system.

Most studied K-feldspar leachates contain a significant component of radiogenic to very radiogenic Pb. Thus the data for the residues can only be considered as maximum estimates of their actual initial isotopic composition as there is no objective criteria available to estimate if the leaching experiments removed all radiogenic Pb from a given residue. Actually, it is clear that the residues from those samples which yielded very radiogenic leachates (Figs. 5c and 5d), including Locality No. 17 (Table 3; not illustrated), are still too radiogenic to represent the initial isotopic composition of the K-feldspar minerals.

Figure 6 shows the isotopic compositions of the K-feldspar residues, arbitrarily excluding those four samples (2, 18, 20, 23) which yielded very radiogenic leachates (Fig.

5c and 5d and Table 3), compared to a series of single-stage model growth curves. In these diagrams, there are no clear-cut differences between K-feldspar residues from basement gneisses and granitoid intrusives. Overall, the residues conform to a model growth curve with a μ of ~ 9 (Fig. 6a), a value that is typical for the continental crust environment. All residues plot well to the left of a meteoritic reference isochron calculated for $T = 1.8$ Ga with the least radiogenic residues yielding “initial” values akin to those that were typical of the continental crust in late Archean time. Note that using any value larger than 4.46 Ga for the age of the Earth would systematically displace the reference meteoritic isochrons towards the right-hand side of the diagram.

Figure 6b shows the results in $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ space. Their compositions spread between model curves for reservoirs with $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios in the range of 4.5 to 5.5. These are very high values and the only known terrestrial reservoir with such Pb isotopic characteristics is the lower crust (Moorbath et al. 1969; Chapman and Moorbath 1977; Doe and Zartman 1979; Zartman and Doe 1981) where high-grade metamorphic processes, under upper amphibolite and granulite conditions, severely deplete the U content of the crust yielding reservoirs evolving in time with low U/Pb and high Th/U ratios.

1.7. Discussion

1.7.1. Supracrustal assemblages

The supracrustal assemblages along Ungava Bay represent only a few percent of the exposed lithologies compared to the abundance of reworked Archean gneisses and Paleoproterozoic granitoids. The clastic and carbonate sequences of the Lake Harbour Group form the most important assemblage. Ultramafic and mafic rocks are present only as small rafts throughout the core zone and do not define a homogeneous volcanic unit. On the basis of their trace element and major element geochemistry, Verpaelst et al. (1999) proposed that these rocks could have originated as N-type, or E-type ocean floor basalts, or as island arc tholeiites.

The Nd isotopic results for all studied supracrustal are summarized in the $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ diagram of Fig. 7a. The metasediments of the Lake Harbour group have homogeneous compositions with $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ values between -0.68 and -0.43 (mean -0.52). Their very negative ϵNd values around -14 at 1.8 Ga values indicate that their principal source area was made of Archean material. The Lake Harbour Group yields the most negative $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values compared to other Paleoproterozoic sedimentary units in the area (Theriault and Ermanovics 1997; Theriault et al. 2001). In particular, they are more negative than those obtained in the Ramah Group of the Torngat Orogen where Scott and Gauthier (1996) documented the presence of 3.6 Ga Nain crust at their source areas. The Lake Harbour Group has an equivalent on Baffin Island, across Ungava Bay to the north,

where the age of sedimentation was bracketed between 1.93 and 1.83 Ga (Scott and Gauthier 1996). However the latter have more radiogenic ϵNd values in the range of -4.5 to -7.3 (Theriault et al. 2001) which suggests a different geodynamic context or a mixture of Archean and Paleoproterozoic components at their source areas.

The mafic and ultramafic rocks yielded $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values ranging between -10 to +4 and $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ values of -0.33 to 0.25 (Fig. 7a). The signatures of the most depleted samples are only consistent with a marked, time-integrated LREE depletion of their mantle source areas. This is compatible with the tectonic environments of ocean floor or ocean island tholeiites formation, envisaged by Verpaelst et al. (1999). However, the most radiogenic samples must have interacted with older crustal materials. The straight line on Fig. 7a represents simple binary mixing between a depleted mantle reservoir with $f(\text{Sm}/\text{Nd}) = 0.25$ and $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)} = +4$, and a crustal reservoir having the mean isotopic composition of the Lake Harbour sediments. The distribution of Sm-Nd isotopic data conform, albeit imperfectly on a sample-to-sample basis, to these end-members. In addition, there is within the group of mafic/ultramafic rocks a very “rough” relation of higher Sm and Nd contents with lower $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ values (Table 2; not illustrated). Two scenarios consistent with these observations can be considered: i) the magma series was crustally contaminated; and/or ii) the original composition of the mafic/ultramafic rocks was strongly modified during high-grade metamorphism through (fluid ?) interactions with basement materials. With the data on hand, it is difficult to distinguish between either of these possibilities. However the “metamorphic interaction” scenario require a 4-5 times increase in the LREE content of the radiogenic samples without strongly modifying their overall geochemistry. In addition, the

two samples from the Sukaliuk domain (Nos. 37 & 38) are clearly intrusive to the orthogneisses and pegmatites. Consequently, we infer that the Sm-Nd isotopic signatures of the mafic magmas most likely reflect processes of crustal contamination of magmas derived from a depleted mantle. Thus the tectonic contexts proposed by Verpaerst et al. (1999) do not fully hold for the entire series: a significant proportion of these rocks must have been erupted/intruded through Archean continental crust.

1.7.2. Archean gneisses and Paleoproterozoic granitoids

The precise affinity of Archean crust in the core zone is an outstanding question with significant implications for the development of geodynamic models for this region. Hoffman (1989) initially interpreted the core zone as the meridional extension of the Rae craton which outcrops, northwestwardly, in the Churchill Province. In the light of geological work done on Baffin Island (Scott 1997, St-Onge et al. 1999, St-Onge et al. 2002), the existence of an extensive Archean southeastern Rae Province appears doubtful. Comparisons with Archean cratons adjacent to the Ungava core zone are made below.

The Sm-Nd isotopic characteristics of the core zone gneisses and granitoids are summarized in the $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ diagram of Fig. 7b. The tonalitic gneisses have Sm-Nd signatures which overlap those found in the northernmost Ungava Peninsula (Harvey 1995, Theriault et al. 2001). This area consists of polydeformed orthogneisses of the Archean Superior Province which were tectonically overlain, to the south, by rocks of the Cape Smith belt; the latter are part of the Trans-Hudson Orogen and analogous to the New

Quebec Orogen. A continuity between the northern Ungava Peninsula and the core zone gneisses can be envisaged on the basis of the isotopic results shown on Fig. 7b and would be consistent with geological, geochronological and aeromagnetic observations reported by Scott and St. Onge (1998). In comparison, the 3.6 Ga basement gneisses exposed in the Nain Province have more evolved Sm-Nd isotopic signatures (Schiøtte et al. 1993; Fig. 7b). On the basis of Nd isotopic data, as well as U-Pb age results, there is no evidence for a relationship between the core zone and the Nain craton gneisses. Rather, the core zone has affinity with basement gneisses of the Superior Province.

The core zone granitoids yielded a range of $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values similar to and as large as that of the gneisses (Fig. 7b). The samples inferred to be related to the De Pas batholith and the granitoids from the Lac Lomier complex however yield higher values of -7. With the exception of granitic dyke No. 20, all granitoids have $f(\text{Sm/Nd})$ ratios (mean = -0.57 ± 0.03) significantly lower than those of the gneisses (-0.49 ± 0.03). These results are consistent with field observations: the granitic/migmatitic sweats, veins and pods are melts of the tonalitic basement itself formed when it reached the granite liquidus during Paleoproterozoic metamorphism. This explains the similarity in ϵNd values and the lower $f(\text{Sm/Nd})$ ratios in the granitoids resulting from partial melting of their gneiss precursors. In the case of the De Pas batholith and the Lac Lomier complex, with higher $\epsilon Nd_{(1.8)}$ values than those of the gneisses, the presence of a mantle melt component can not be excluded.

Figure 8 shows the relation, for all granitoids and gneisses, between their $f(\text{Sm/Nd})$ ratios and their model T_{DM} age. Quite clearly, the lower Sm/Nd ratios of the granitoids

compared to the gneisses, interpreted to result from partial melting, likely causes their actual model ages to appear younger.

1.7.2.1 Pb-Pb systematics in K-feldspar

The K-feldspars, whether they were taken from tonalitic gneisses or granitoid veins, all yielded apparent Pb-Pb ages of *ca.* 1.8 Ga (Figs. 4 and 5). It must be remembered that the results obtained on the residues can only be considered as recording the maximum values of their actual initial Pb isotopic compositions. Nevertheless it is clear that, for a given $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, the K-feldspars display a very wide range of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios exceeding -at least by one order of magnitude- that which could be related to analytical error alone. This can only indicate that they were not derived from a homogeneous reservoir with a simple crustal history. The K-feldspar residues display two salient isotopic features. Firstly, they systematically plot to the left of the 1.8 Ga meteoritic isochron (Fig. 6a). They cluster around a growth curve with a $\mu = 9$, typical of crustal rocks from the Superior Province, with the least radiogenic samples having apparent model "ages" of *ca.* 2.5 Ga. Secondly, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values are higher than those typically found in late Archean upper crust assemblages. If the K-feldspars indeed formed at *ca.* 1.8 Ga, such isotopic compositions can only represent the recycling of materials which initially formed in the Archean and evolved, thereafter, with very low U/Pb and high Th/U ratios.

Depletion of U in crustal segments is best achieved by dehydration reactions during granulite-grade metamorphism (Moorbath et al. 1969; Chapman and Moorbath, 1977). The

timing between initial rock formation and high-grade metamorphism is however an important parameter. A large time interval, as documented for the Napier complex of East Antarctica (De Paolo et al. 1982), yields rocks with radiogenic values (*e.g.* high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios) due to early high μ conditions before the U depletion event. In the core zone, the time interval between initial accretion and high-grade metamorphism must have been short. Otherwise, the K-feldspar would not display such unradiogenic Pb isotopic compositions. Thus the “initial” isotopic compositions of the Paleoproterozoic K-feldspars can only indicate that their source reservoirs –the basement gneisses- were already metamorphosed to high-grade conditions in the late Archean.

1.8. Conclusion

The Nd isotopic studies of tonalitic gneisses exposed along the shore of Ungava Bay show that the core zone could be considered as an extension of the Neoarchean felsic rocks of the Superior Province exposed in the northern part of Ungava Bay. Nd isotopic signatures and Sm/Nd ratios of granitoid/pegmatitic veins and pods occurring within the gneisses suggest that they are melts of the tonalitic basement itself. In the case of the De Pas batholith and the Lac Lomier complex, the presence of a mantle-derived melt component can not be excluded.

The Pb isotopic compositions of both Archean gneisses and Paleoproterozoic granitoids are consistent with an episode of high grade metamorphism affecting this portion of crust in the late Archean, possibly soon after its formation.

Sedimentary units from the supracrustal formations have more evolved isotopic signatures than Proterozoic sedimentary formations on Baffin Island in the north, indicating a stronger late Archean contribution to the Ungava Bay units. There is little evidence for the addition of juvenile material at 1.8 Ga in this region with the exception of thin, isolated rafts of mafic and ultramafic gneisses.

All of these results demonstrate that this Paleoproterozoic orogen was dominated by intracrustal recycling and received very little juvenile input at 1.8 Ga.

Acknowledgements

This study was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the LITHOPROBE program, the Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec, the Ministère des Ressources Naturelles du Québec and the Université du Québec à Montréal. This is Lithoprobe publication N° ????

References

- Allègre C.J., Dupré B. and Lewin E. (1996) Three time-scale for the mantle. In *Earth process: reading the isotopic code* (eds. A.I. Basu and S.R. Hart). American Geophysical Union, Geophysical Monograph **95**, pp. 99-108.
- Bardoux M., David J., Gariépy C. and Robillard M. (1996) A progress report on the geology and geochronology of the Northeastern Rae Province in southeastern Ungava Bay. 1996. In *Eastern Canadian Shield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*, (Compiled by R.J. Wardle and J. Hall) University of British Columbia, Lithoprobe Report **57**, 3-14.
- Bardoux M., Digonnet S., Donohue L., Giard B., Robillard M., David J., Parent M. and Gariépy C. (1998) Paleoproterozoic tectonics affecting archaean lower crust of southern Ungava bay. In *Eastern Canadian Shield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*, (Compiled by R.J. Wardle and J. Hall). University of British Columbia, Lithoprobe Report **68**, 1-17.
- Bertrand J.M., Roddick J.C., Van Kranendonk A.J. and Ermanovics J. (1993) U-Pb geochronology of deformation and metamorphism across a central transect of the Early Proterozoic Torngat Orogen, North River map area, Labrador. *Can. J. Earth Sci.* **30**, 1470-1489.
- Bourlton E., Mareschal J.C., Roest W.R. and Telmat H. (2002) Geophysical correlations in the Ungava Bay area. *Can. J. Earth Sci.* **39**, 625-637.

- Brévar O., Dupré B. and Allègre C.J. (1986) Lead-lead age of komatiitic lavas and limitations on the structure and evolution of the Precambrian mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **77**, 293-302.
- Carignan J., Gariépy C., Machado N. and Rive M. (1993) Pb isotopic geochemistry of granitoids and gneisses from the late Archean Pontiac and Abitibi subprovinces of Canada. *Chem. Geol.* **106**, 299-316.
- Chapman H.J. and Moorbath S. (1977) Lead isotope measurements from the oldest recognised Lewisian gneisses of northwest Scotland. *Nature* **268**, 41-42.
- Davis W.J., Gariépy C. and Van Breemen O. (1996) Pb isotopic composition of late archaean granites and the extent of recycling early Archaean crust in the Slave Province, Northwest Canada. *Chem. Geol.* **130**, 255-269.
- Deloule E., Gariépy C. and Dupré B. (1989) Metallogensis of the Abitibi greenstone belt of Canada: A contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals. *Can. J. Earth Sci.* **26**, 2529-2540.
- De Paolo D.J. (1981) Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature* **291**, 193-196.
- De Paolo D.J., Manton W.I., Grew E.S. and Halpern M. (1982) Sm-Nd, Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of granulite facies rocks from Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica. *Nature*, **298**, 614-618.
- Doe B.R. and Zartman R.E. (1979) Plumbotectonics, the Phanerozoic. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd edition. (ed. H.L. Barnes). pp. 22-70.

- Dunphy J.M. and Skuski T. (1995) Early proterozoic granitic magmatism in the Ungava and New Quebec orogens: the Narsajuaq terrane and the De Pas batholith. In *Eastern Canadian Shield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*. Lithoprobe Report **45**, pp. 37-50.
- Dupré B. and Arndt N.T. (1990) Pb isotopic compositions of Archean komatiites and sulfides. *Chem. Geol.* **85**, 35-56.
- Galer S.J.G. and Goldstein S.L. (1996) Influence of Accretion on lead in the Earth. In *Earth process: reading the isotopic code* (eds. A.I. Basu and S.R. Hart). American Geophysical Union, Geophysical Monograph **95**, pp. 75-98.
- Gariépy C. and Allègre C.J. (1985) The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2371-2383.
- Goldstein S.L. (1988) Decoupled evolution of Nd and Sr isotopes in the continental crust and the mantle. *Nature* **336**, 733-738.
- Hall J., Wardle R.J., Gower C.F., Kerr A., Coflin K., Keen C.E. and Carroll P. (1995) Proterozoic orogens of the northeastern Canadian Shield : new information from the Lithoprobe ECSOOT crustal reflection seismic survey. *Can. J. Earth Sci.* **32**, 1119-1131.
- Harvey D. (1995) Géochimie et traceur isotopique du néodyme dans les intrusifs Archéens de la partie nord-est de la péninsule d'Ungava. M. Sc. thesis, Université de Montréal.
- Hegner E. and Bevier M.L. (1989) Geochemical constraints on the origin of mafic rocks from the Cape Smith belt. *Geosci. Can.* **16**, 148-151.

- Hoffman P.F. (1988) United plates of America, the birth of a craton: Early Proterozoic assembly and growth of Laurentia. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **16**, 543-603.
- Hoffman P.F. (1989a) Precambrian geology and tectonic history of North America. In *The Geology of North America- An overview* (eds. A.W. Bally and A.R. Palmer). Boulder, Colorado.
- Hoffman P.F. (1989b) Speculations on Laurentia first gigayear (2.0 to 1.0 Ga). *Geology* **17**, 135-138.
- Hoffman P.F. (1990) Dynamics of the tectonic assembly of northeast Laurentia in geon 18 (1.9-1.8 Ga). *Geosci. Can.* **17**, 222-226.
- Isnard H., Parent M., Bardoux M., David J., Gariépy C. and Stevenson R.K. (1998) U-Pb, Sm-Nd and Pb-Pb isotope geochemistry of the high-grade gneiss assemblages along the southern shore of Ungava Bay. In *Eastern Canadian Schield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*. (Compiled by R.J. Wardle and J. Hall). Lithoprobe Report **68**, pp. 67-77.
- James D.T., Connely J.N., Wasteneys H.A. and Kilfoil G.J. (1996) Paleoproterozoic lithotectonic divisions of the southeastern Churchill Province, western Labrador. *Can. J. Earth Sci.* **33**, 216-230.
- Kerr A., James D.T. and Fryer B.J. (1994) Nd isotopic and geochemical studies in the Labrador schield: a progress report and preliminary data from the Churchill (Rae) Province. In *Eastern Canadian Schield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*, (Comp. by R.J. Wardle and J. Hall) University of British Columbia, Lithoprobe Report **45**, pp. 51-62.

- Korstgard J., Ryan B. and Wardle R.J. (1987) The boundary between Proterozoic and Archean rocks in central West Greenland and northern Labrador. In *Evolution of the Lewisian and comparable high grade terrains*. (eds. R.G. Park and J. Tarney). Geological Society, London, Special Publication, **27**, pp. 247-259.
- Lucas S.B., Stern R.A., Syme E.C., Reilly B.A. and Thomas D.J. (1996) Intraoceanic tectonics and the development of continental crust: 1.92-1.84 evolution of the Flin Flon Belt, Canada. *Geol. Soc. Am. Bull.* **108**, 602-629.
- Manhès G., Allègre C.J., Dupré B. and Hamelin B. (1980) Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes: speculations about the age of the Earth and primitive mantle characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **47**, 370-382.
- Martelain J., Chenevoy M. and Belanger M. (1998) Le batholite de De Pas, Nouveau-Québec: Infrastructure composite d'arc magmatique protérozoïque. *Can. J. Earth Sci.* **35**, 1-15.
- Mezger K. (1990) Geochronology in granulites. In *Granulites and crustal evolution* (eds. D. Vielzeuk and Ph. Vidal), pp. 7-23.
- Moorbath S., Welke H. and Gale N.H. (1969) The significance of lead isotope studies in ancient, high grade metamorphic basement complexes, as exemplified by the Lewisian rocks of NW Scotland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 245-256.
- Moorbath S., Whitehouse M.J. and Kamber B.S. (1997) Extreme Nd-isotopic heterogeneity in the early Archaean - fact or fiction ? Case histories from northern Canada and West Greenland. *Chem. Geol.* **135**, 213-231.

- Patchett P.J. and Arndt N.T. (1986) Nd isotopes and tectonics of 1.9-1.7 Ga crustal genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **78**, 329-338.
- Richard P., Shimizu N. and Allègre C.J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Rohon M.L., Vialette Y., Clark T., Roger G., Ohnenstetter D. and Vidal P. (1993) Aphebian mafic-ultramafic magmatism in the Labrador Trough (New Quebec) : its age and the nature of its mantle source. *Can. J. Earth Sci.* **30**, 1582-1593.
- Schiotte L., Hansen B.T., Shirey S.B. and Bridgwater D. (1993) Petrological and whole rock isotopic characteristics of tectonically juxtaposed Archaean gneisses in the Okak area of the Nain Province, Labrador: relevance for terrane models. *Precambrian Res.* **63**, 293-323.
- Scott D.J. (1997) Geology, U-Pb, and Pb-Pb geochronology of the Lake Harbour area, southern Baffin Island: implications for the Paleoproterozoic tectonic evolution of northeastern Laurentia. *Can. J. Earth Sci.* **26**, 1-15.
- Scott D.J. and Gauthier G. (1996) Comparison of TIMS (U-Pb) and laser ablation microprobe techniques for age determination of detrital zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks from NE Laurentia, Canada, with tectonic implications. *Chem. Geol.* **131**, 127-142.
- Scott D.J. and St-Onge M.R. (1998) Paleoproterozoic assembly of northeast Laurentia revisited: a model based on southward extrapolation of Ungava-Baffin crustal architecture. In *Eastern Canadian Schield Onshore-offshore transect (ECSOOT)*. (Compiled by R.J. Wardle and J. Hall). Lithoprobe Report **68**, pp. 134-147.

- Skulski T., Wares R.P. and Smith A.D. (1993) Early proterozoic (1.88-1.87 Ga) tholeiitic magmatism in the New Quebec orogen. *Can. J. Earth Sci.* **30**, 1505-1520.
- Smith A.D. and Ludden J.N. (1989) Nd isotopic evolution of the Precambrian mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **93**, 14-22.
- St Onge M.R., Lucas S.B., Scott D.J. and Wodicka N. (1999) Upper and lower plate juxtaposition, deformation and metamorphism during crustal convergence, Trans-Hudson orogen (Quebec-Baffin segment), Canada. *Precambrian Res.* **93**, 27-49.
- St-Onge M.R., Scott D.J. and Wodicka N. (2002) Review of crustal architecture and evolution in the Ungava Peninsula-Baffin Island area: connection to the Lithoprobe ECSOOT transect. *Can. J. Earth Sci.* **39**, 589-610.
- Tatsumoto M., Knight R.J. and Allègre C.J. (1973) Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead 207 and 206. *Science* **180**, 1279-1283.
- Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Telmat H., Mareschal J.C. and Gariépy C. (1999) The gravity field over the Ungava Bay region from satellite altimetry and new land-based data: Implication for the geology of the area. *Can. J. Earth Sci.* **36**, 75-89.
- Theriault R.J. and Ermanovics I. (1997) Sm-Nd isotopic and geochemical characterization of the Paleoproterozoic Torngat orogen, Labrador, Canada. *Precambrian Res.* **81**, 15-35.

- Theriault R.J., St-Onge M.R. and Scott D.J. (2001) Nd isotopic and geochemical signature of the Paleoproterozoic Trans-Hudson orogen, southern Baffin Island, Canada: implication for the evolution of eastern Laurentia. *Precambrian Res.* **108**, 113-138.
- Van Der Leeden J., Belanger M., Danis D., Girard R. and Martelain J. (1990) Lithotectonic domains in the high grade terrain East of the Labrador through (Quebec). In *The early proterozoic Trans-Hudson orogen of North America* (eds J.F. Lewry and M.R. Stauffer) Geological Association of Canada, Special Paper, **37**, pp. 371-386.
- Verpaelst P., Brisebois D., Perreault S., Sharma K.N.M. and David J. (1999) Géologie de la région de la rivière Koroc (24I) et d'une partie de la région de Hébron (14L). *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*, report RG 99-08.
- Wardle R.J. and Van Kranendonk M.J. (1996) The Paleoproterozoic Southeastern Churchill province of Labrador-Quebec, Canada: orogenic development as a consequence of oblique collision and indentation. In *Precambrian crustal evolution in the North Atlantic region* (ed. T.S. Brewer) Geological Society Special Publication, **112**, 137-153.
- Wardle R.J., Ryan B. and Ermanovics I. (1990) The eastern Churchill Province, Torngat and New Quebec orogens: An overview. *Geosci. Can.* **17**, pp. 217-222.
- Wardle R.J., James D.T., Scott D.J. and Hall J. (2002) The southeastern Churchill Province: synthesis of a Paleoproterozoic transpressional orogen. *Can. J. Earth Sci.* **39**, 639-663.

- Whitehouse M.J. (1989) Pb-isotopic evidence for U-Th-Pb behaviour in a prograde amphibolite to granulite facies transition from the Lewisian complex of north-west Scotland: implication for Pb-Pb dating. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2571-2585.
- Whitehouse M.J. (1990) Isotopic evolution of the southern Outer Hebridean Lewisian gneiss complex: Constraints on Late Archean source regions and the generation of transposed Pb-Pb paleoisochrons. *Chem. Geol.* **86**, 1-20.
- Whitehouse M.J., Fowler M.B. and Friend R.L. (1996) Conflicting mineral and whole-rock isochron ages from the late-Archean Lewisian complex of northwestern Scotland: Implication for geochronology in polymetamorphic high-grade terrains. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3085-3102.
- Zartmann N. and Doe B.R. (1981) Plumbotectonics. The model. *Tectonophysics* **75**, 135-162.

Table 1. Concordia (ID-TIMS) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (LA-ICP-MS) age data for rocks in the study area.

Locality ^a	Rock type	Mineral ^b	Age (Ma)	Rem. ^c	Method ^d	Ref. ^e
Ungava Bay transect (Fig. 1)						
1	Tonalitic gneiss	Mz	1800±3	conc.	ID-TIMS	[2]
		Mz	1788±2	conc.		
3	Tonalitic gneiss	Zr	2600-2700	disc.	ID-TIMS	[2]
		Zr	2950	disc.		
		Ti	1792±2	conc.		
		Ti	1765±5	conc.		
8	Tonalitic gneiss	Zr	2950±10	up. int.	ID-TIMS	[1]
9	Tonalitic gneiss	Zr	3031±12	up. int.	ID-TIMS	[1]
6	Granitoid vein concordant with GRSZ main foliation	Zr	2823	up. int.	ID-TIMS	[1]
		Zr	1799±5	low. int.		
		Ti	1760	conc.		
7	Granite vein (De Pas batholith)	Zr	1805±2	up. int.	ID-TIMS	[1]
10	Metamorphic melt phase	Zr (core)	2629	disc.	ID-TIMS	[1]
		Zr (core)	2801	disc.		
		Zr	1853±3	conc.		
Koroc River area (Fig. 2)						
17	Tonalitic gneiss	Zr	2920		LA-ICP-MS	[3]
		Zr	2760			
18	Tonalitic gneiss	Zr	2800		LA-ICP-MS	[3]
		Zr	2600			
		Zr	1820			
19	Granitic orthogneiss	Zr	2623±4	up. int.	ID-TIMS	[3]
20	Granitic dyke	Zr	1828±2	conc.	ID-TIMS	[3]
22	Granite Falcoz Shear Zone (FSZ)	Zr	2700		LA-ICP-MS	[3]
		Zr	2600			
28	Mafic amphibolite	Zr	1850		LA-ICP-MS	[3]

^a Numbers refer to sample location sites shown on Figs. 1 and 2.^b Mz = monazite; Ti = titanite; Zr = zircon.^c conc. = concordant; disc. = discordant; low. int. = lower intercept with Concordia; up. int. = upper intercept.^d Isotope dilution (ID) analyses performed at UQAM-GEOTOP laboratories using a VG Sector TIMS. Laser ablation (LA) analyses, yielding minimum $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages, completed in raster mode on a VG Laser Probe ICP-MS at Université de Montréal. ICP-MS ages are averages for results obtained on 15-25 zircon grains. Error bars are typically ±60 Ma.^e [1] Bardoux et al. (1994); [2] Isnard et al. (1998); [3] Verpaelt et al. (1999).

Table 2. Sm-Nd isotopic results for studied samples.

Locality ^a	Rock type ^b	Sm ^c	Nd ^c	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	f(Sm/Nd)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	±(2σ)	εNd _(1.8) ^d	TDM ^e
Basement gneisses									
1	Tonalite	3.40	19.07	0.1076	-0.4530	0.511088	10	-9.7	2833
2	Tonalite	1.98	9.87	0.1215	-0.3823	0.511198	10	-10.8	3092
3	Tonalite	2.46	14.09	0.1116	-0.4327	0.511049	6	-11.4	3011
8	Tonalite	2.69	16.79	0.0969	-0.5076	0.510766	27	-13.5	3000
9	Tonalite	3.90	21.78	0.1081	-0.4504	0.510880	5	-13.6	3139
13	Tonalite	3.59	21.47	0.1010	-0.4865	0.510890	4	-12.1	2940
14	Tonalite	6.45	52.21	0.0747	-0.6204	0.510458	9	-14.4	2854
15	Tonalite	2.80	19.72	0.0857	-0.5642	0.510517	8	-15.8	3038
16	Tonalite	2.08	12.36	0.1017	-0.4830	0.510885	9	-12.3	2966
17	Tonalite	4.68	28.66	0.0987	-0.4985	0.510801	4	-13.3	3000
18	Tonalite	5.33	30.26	0.1064	-0.4592	0.510857	4	-14.0	3144
Granitoid rocks									
6	Granitoid vein (GRSZ)	7.56	60.32	0.0758	-0.6147	0.510800	7	-8.4	2513
7	De Pas granite	11.60	87.74	0.0799	-0.5937	0.510921	10	-6.5	2425
10	Granitoid melt	0.56	3.79	0.0884	-0.5504	0.510840	13	-10.1	2697
20	Granite dyke	0.34	1.44	0.1435	-0.2703	0.511478	10	-10.4	3489
21	Garnet granite	7.18	43.30	0.1002	-0.4904	0.511022	6	-9.3	2734
22	granitoid (FSZ)	13.34	111.8	0.0721	-0.6332	0.510421	10	-14.5	2843
23	pegmatite (FSZ)	5.13	33.65	0.0922	-0.5315	0.510689	16	-14.0	2980
40	Pegmatite (LLC)	1.04	8.35	0.0756	-0.6158	0.510856	14	-6.8	2421
41	Opx-tonalite (LLC)	8.65	52.37	0.0999	-0.4923	0.511141	9	-6.9	2559
Mafic and ultramafic rocks									
24	Mafic	2.10	6.89	0.1846	-0.0615	0.512620	3	2.5	
25	Mafic	4.83	19.66	0.1485	-0.2451	0.512114	3	0.9	
26	Mafic	2.22	7.17	0.1870	-0.0495	0.512612	6	1.8	
27	Mafic	2.54	8.01	0.1914	-0.0270	0.512635	10	1.2	
28	Mafic	3.93	16.95	0.1403	-0.2866	0.511468	7	-9.9	
29	Ultramafic	1.85	5.41	0.2069	0.0521	0.512970	10	4.1	
30	Ultramafic	1.44	4.99	0.1741	-0.1147	0.512369	9	0.0	
31	Mafic	0.08	0.18	0.2461	0.2510	0.513424	22	3.9	
37	Hornblende (SK)	4.68	21.33	0.1327	-0.3252	0.511841	8	-0.8	2267
38	Metagabbro (SK)	5.64	24.17	0.1411	-0.2828	0.511715	4	-5.2	2819
Lake Harbour Group									
32	Quartzite	0.65	4.1	0.0964	-0.5099	0.510847	10	-11.8	2878
33	Arénite	0.17	1.58	0.0634	-0.6776	0.510374	8	-13.4	2732
34	Paragneiss	0.36	1.93	0.1119	-0.4314	0.510986	15	-12.7	3119
35	Quartzite	2.07	13.03	0.0962	-0.5111	0.510816	9	-12.4	2914
36	Quartzite	0.69	4.23	0.0991	-0.4962	0.510863	10	-12.1	2926

^a Number refer to sample location sites shown on Figs 1 and 2.^b GRSZ = Georges River shear zone; FSZ = Falcoz shear zone; LLC = Lac Lomier complex; SK = Sukaliuk domain^c Sm and Nd concentrations (ppm) determined by isotope dilution TIMS with a reproducibility of ±0.5%.^d Calculated with ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd = 0.1967 and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512638 for CHUR; uncertainties are in the range of ±0.4 to 0.8

εNd units depending on sample REE content.

^e (Ma) calculated using the model of De Paolo (1981).

Table 3. Pb-Pb isotopic results for studied samples.

Locality ^a	Lithology ^b	Sample type ^c	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb ^d	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb ^d	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb ^d
Basement gneisses					
1	Tonalite	L1	17.097	15.287	36.653
		L2	18.007	15.420	37.525
		R	14.661	15.061	34.881
2	Tonalite	L1	23.180	15.885	40.295
		L2	15.843	15.094	34.575
		R	14.897	15.051	34.598
3	Tonalite	L1	17.418	15.393	39.692
		L2	14.684	15.030	34.847
		R	14.553	15.037	34.440
4	Tonalite	L1	17.107	15.237	34.903
		L2	14.716	14.960	34.450
		R	14.145	14.909	34.316
5	Tonalite	L2	15.012	15.028	35.032
		R	14.570	14.991	34.740
8	Tonalite	L1	16.957	15.390	41.161
		L2	15.065	15.162	36.338
		R	14.993	15.184	36.184
9	Tonalite	L1	15.108	14.972	36.572
		L2	14.763	14.937	35.757
		R	14.312	14.888	34.620
17	Tonalite	L2	17.821	16.046	35.809
		R	17.500	15.969	35.558
18	Tonalite	L1	28.640	17.261	46.920
		L2	18.942	16.162	36.988
		R	18.264	16.352	36.509
19	Granite	L1	15.114	14.886	38.049
		L2	14.120	14.753	34.556
		R	14.072	14.753	34.328
Granitoid rocks					
6	Granite vein (GRSZ)	L1	16.379	15.173	38.436
		L2	14.555	14.895	34.773
		R	14.393	14.923	34.689
7	De Pas granite (inferred)	L1	15.857	15.230	41.054
		L2	14.747	15.051	35.134
		R	14.736	15.067	35.020
10	Granitoid	L1	15.999	15.033	36.814
		L2	14.375	14.869	34.463
		R	14.301	14.923	34.526
11	Granitoid	L1	14.971	15.022	35.405
		L2	14.571	14.933	34.448
		R	14.504	14.966	34.511
12	Granitoid	L2	15.850	14.754	35.070
		R	14.704	15.009	35.777
20	Granite dyke	L1	66.931	21.662	46.406
		L2	19.325	16.353	35.501
		R	18.880	16.403	35.652
22	Granitoid (FSZ)	L1	16.674	15.360	39.768
		L2	14.735	15.187	36.108
		R	14.599	15.115	35.829
23	Pegmatite (FSZ)	L1	37.372	17.704	40.349
		L2	17.761	15.551	36.654
		R	15.746	15.357	36.249

^a Numbers refer to sample location sites shown on Figs. 1 and 2.^b GRSZ=George River shear zone; FSZ=Falcoz shear zone^c L1: leach HCl; L2: leach HBr+HF; R=residue^d One sigma error estimated for residue at 0.015, 0.020 and 0.06 for ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb respectively.

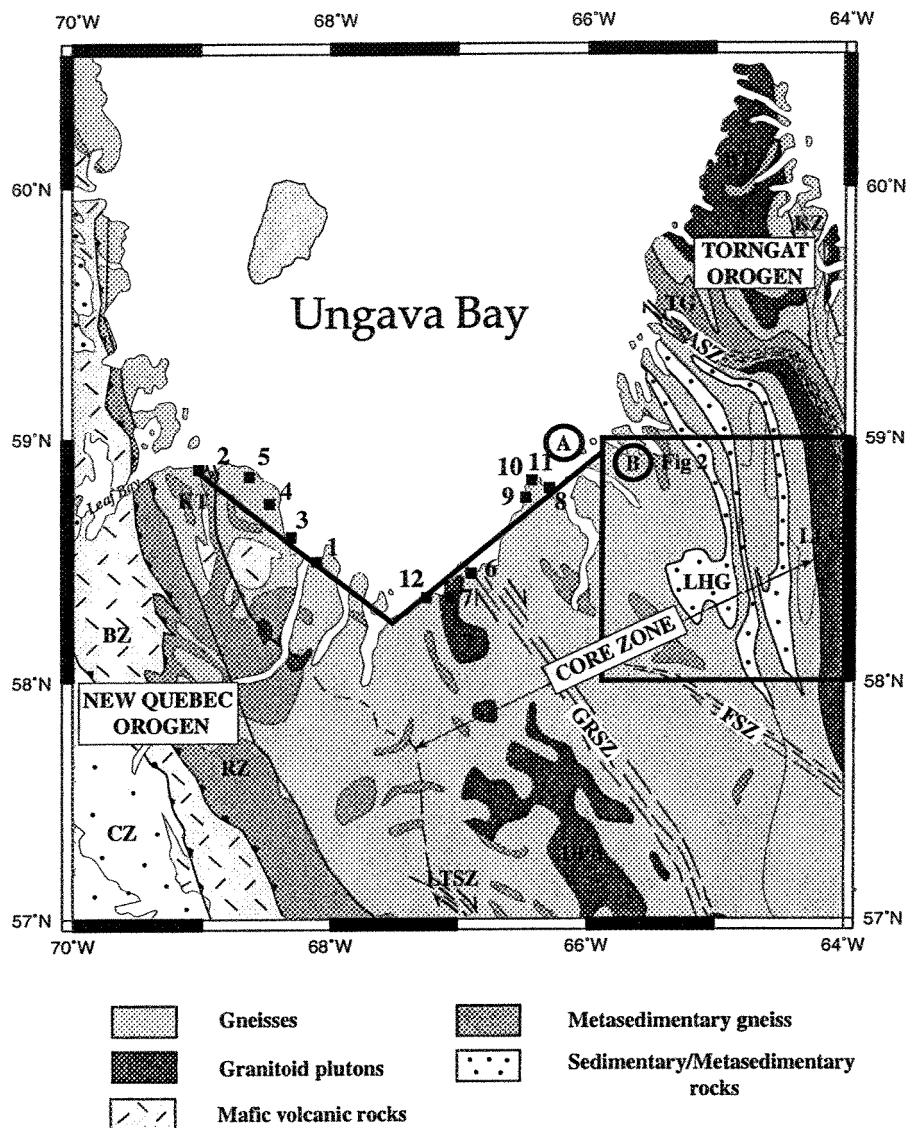


Figure 1: Simplified geological map of the northern part of the core zone modified after Wardle et al. (2002). Numbered squares alongshore of Ungava Bay -transect labeled A- refer to studied samples listed in Tables 1-3. Keys to acronyms are: BT: Burwell Terrane; TG: Tasuiyak Gneiss; ASZ: Abloviak Shear Zone; LLC: Lac Lomier Complex; LHG: Lake Harbour Group; FSZ: Falcoz Shear Zone; GRSZ: Georges River Shear Zone; DPb: De Pas batholith; LTSZ: Lac Tudor Shear Zone; KT: Kuujjuaq Terrane; RZ: Rachel zone; BZ: Baby Zone; CZ: Chioak zone.

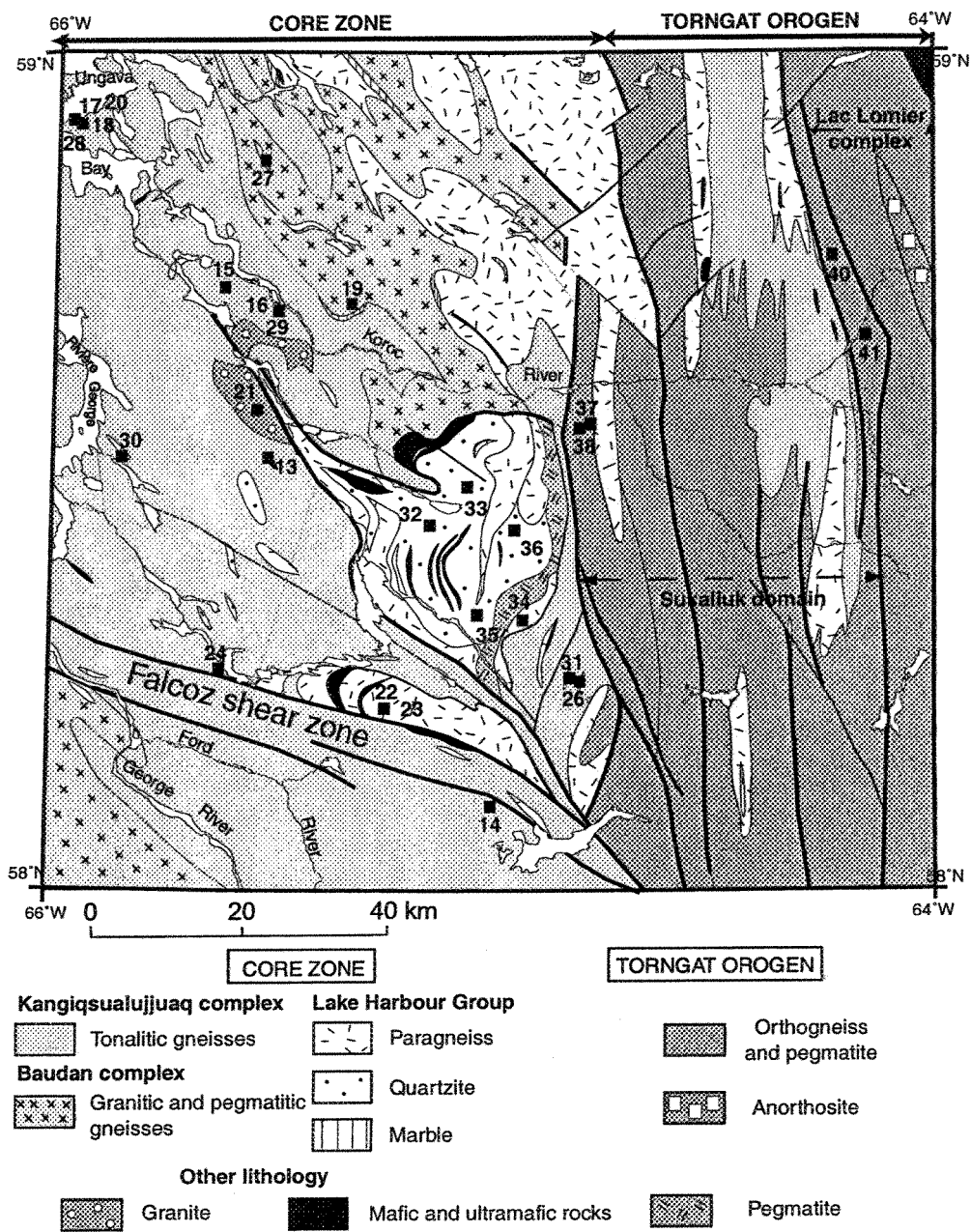


Figure 2: Simplified geological map of the Koroc River area modified from Verpaelt et al. (1999). Numbered squares refer to studied samples.

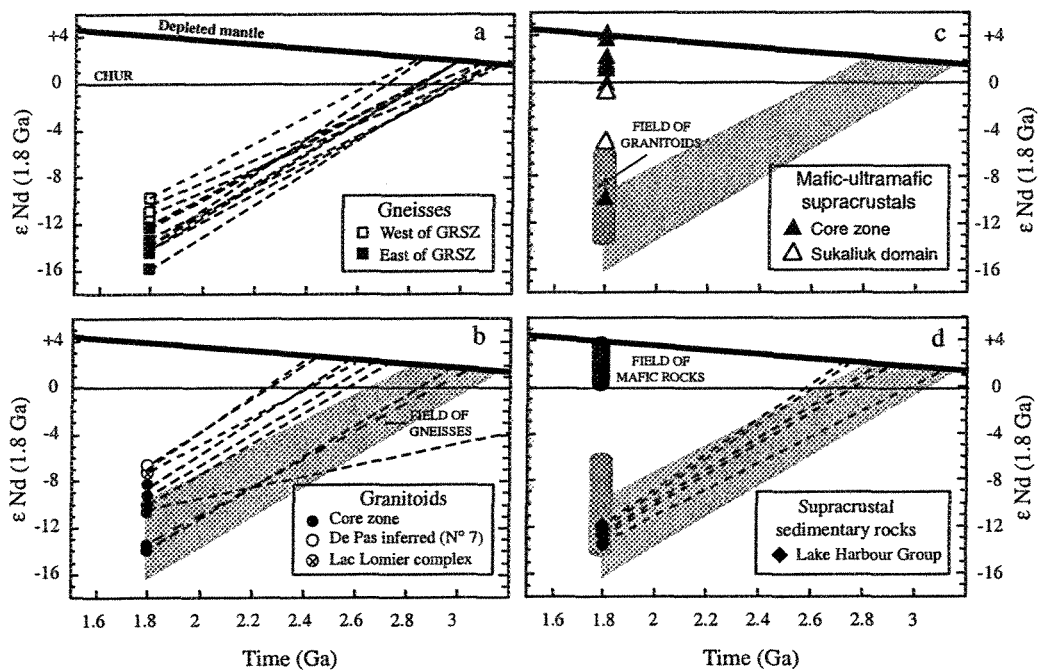


Figure 3: Conventional ϵ_{Nd} versus time diagrams for whole-rock samples: a) grey tonalitic gneisses; b) granitoid rocks; c) mafic and ultramafic rocks; d) Lake Harbour Group and Lac Lomier complex. The model depleted mantle composition is from De Paolo (1981).

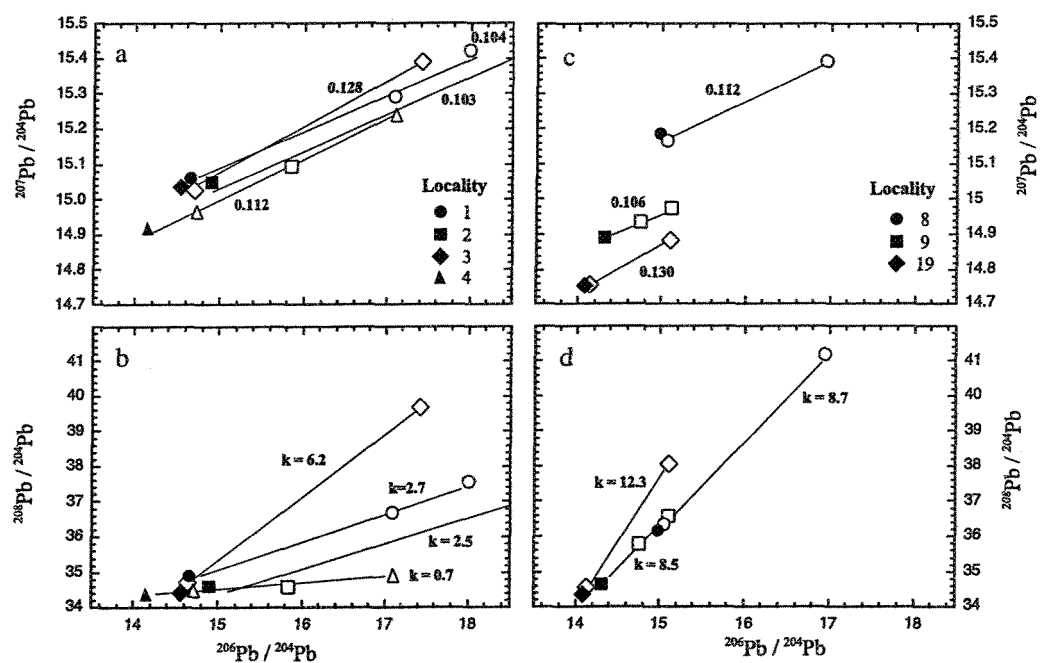


Figure 4: (a, c) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b, d) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams for tonalite K-feldspar leachate-residue pairs. Only those samples which yielded three reliable results are illustrated. See text for definition.

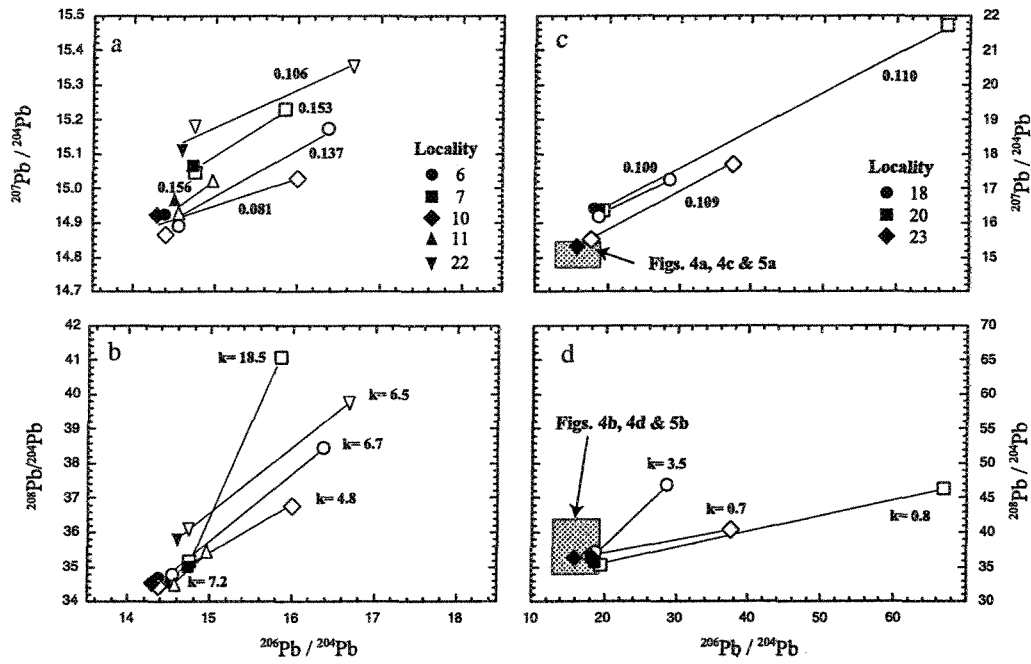


Figure 5: (a, c) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b, d) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams for granitoid K-feldspar leachate-residue pairs. Only those samples which yielded three reliable results are illustrated. See text for definition.

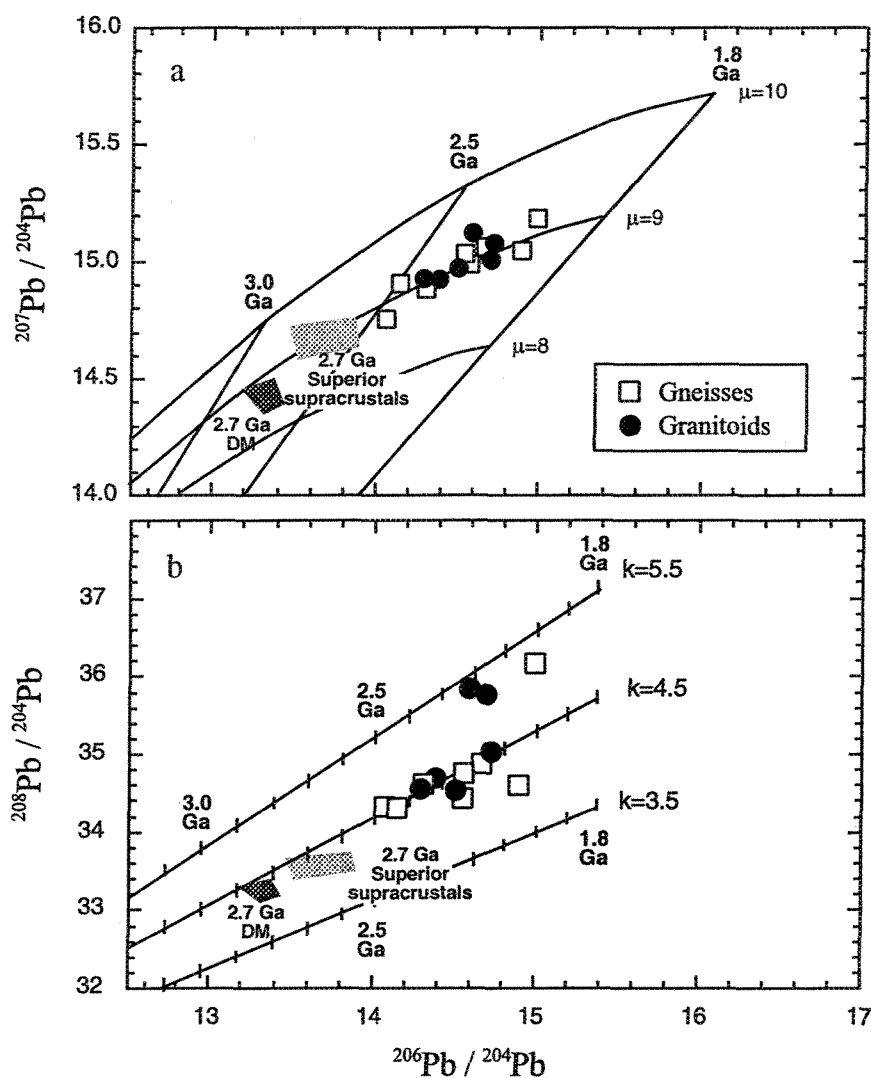


Figure 6: Lead isotopic compositions of the least radiogenic K-feldspar residues shown in (a) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and (b) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Model growth curves calculated using 4.46 Ga for the age of the Earth's mantle and initial values from Canyon Diablo (see text). Fields for 2.7 Ga Superior supracrustals and depleted mantle (DM) taken from Gariépy et Allègre (1985), Brevard et al. (1986), Deloule et al. (1989) and Dupré et Arndt (1990).

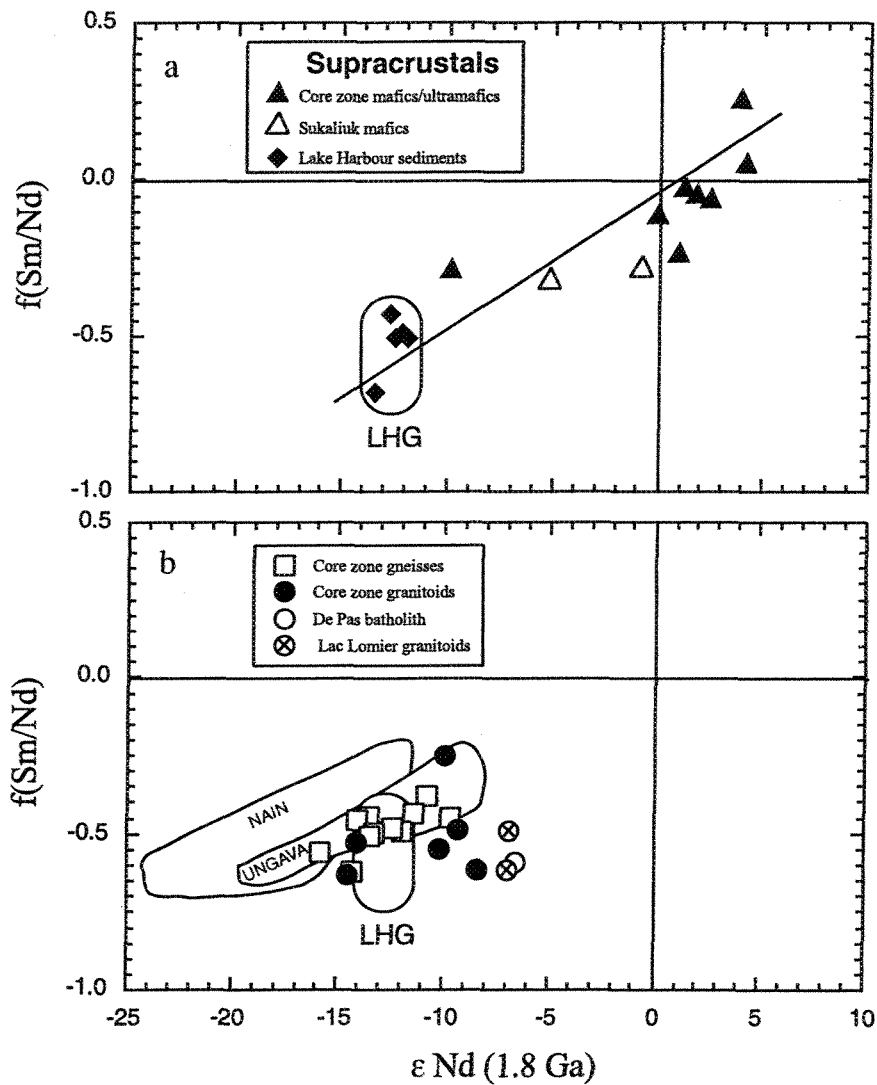


Figure 7: $f(\text{Sm}/\text{Nd})$ vs $\epsilon\text{Nd}_{(1.8)}$ diagrams for a) supracrustal rocks and b) gneisses and granitoids from the core zone. LHG = Lake Harbour Group. The fields labeled Ungava and Nain were drawn using the data of Harvey (1995) and Schiøtte et al. (1993), respectively. $f(\text{Sm}/\text{Nd}) = \left(\frac{^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{ech}}}{^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} \right) - 1$

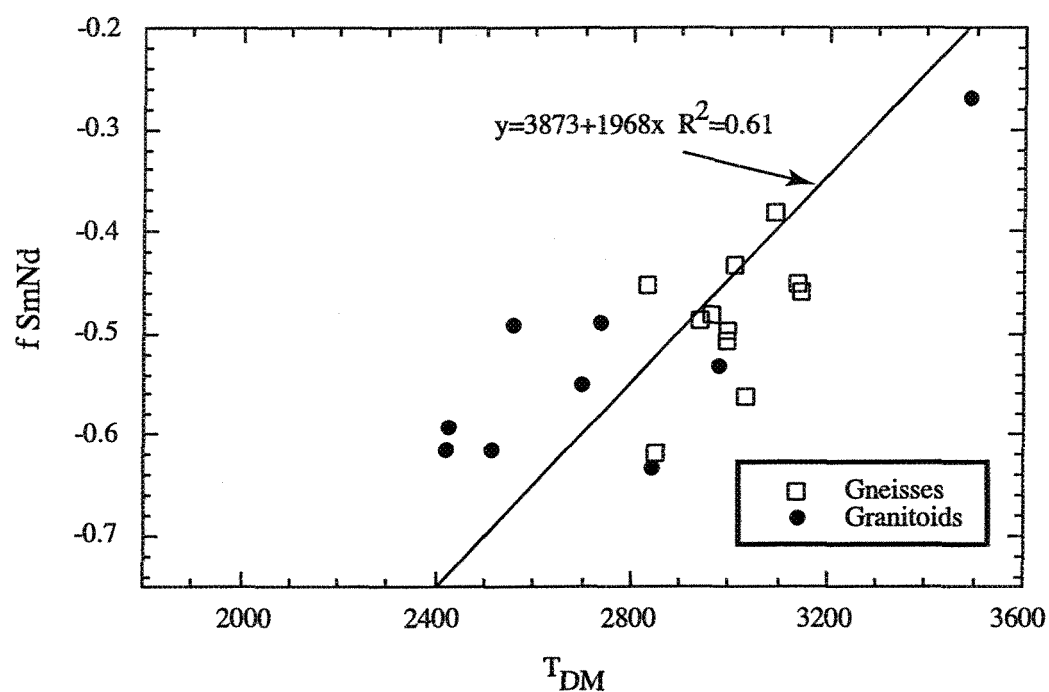


Figure 8: $f(\text{Sm/Nd})$ vs T_{DM} diagrams for gneisses and granitoids from the core zone.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE 1

Le premier chapitre a abordé l'histoire d'une portion de croûte archéenne ayant subi des processus de haut grade métamorphique et de différenciation crustale à la fin de l'archéen et au paléoprotérozoïque. Il a été intéressant de constater plusieurs points majeurs concernant l'évolution et la croissance de la croûte continentale.

1. Les études isotopiques Nd et Pb ont démontré l'origine archéenne des gneiss tonalitiques affleurant le long de la baie d'Ungava.
2. Les isotopes du Pb couplés aux études géochronologiques déjà existantes ont permis de mettre clairement en évidence l'existence d'un événement métamorphique à la fin de l'archéen. La croûte étudiée était déjà en position de croûte moyenne à inférieure à 2.6 Ga. Cet événement métamorphique a entraîné à grande échelle une diminution des rapports U/Pb et une augmentation des rapports Th/U au sein du réservoir crustal. Le comportement des éléments U, Th et Pb a pu être mis en évidence grâce à l'étude à plus petite échelle réalisée sur les feldspaths potassiques. Les lessivages successifs des grains ont permis de remonter à la composition isotopique initiale et de contraindre les rapports U/Pb et Th/U de la roche mère.

Ces trois observations permettent de discuter et de s'interroger sur plusieurs points à différents degrés de réflexion.

1. Si on reste dans un cadre très géologique, ce qui était l'objectif premier de cette étude, les résultats ont permis de mettre clairement en évidence que la portion de croûte située au sud de la Baie d'Ungava doit être considérée comme une portion de croûte archéenne moyenne à inférieure qui a été remobilisée à 1.8 Ga. L'étude nous a permis de mettre de côté les hypothèses de rattacher la *core zone* à la fois à la province du Nain au nord et à la province du Rae à l'est et elle nous permet d'envisager un rattachement à la province du Supérieur, notamment aux formations gneissiques affleurant au Nord de la Baie d'Ungava. Les modèles de reconstitution de l'évolution de la portion sud-est de la province de Churchill proposent aussi que la *core zone* puissent constituer un microcraton indépendant qui se retrouverait "pris" lors de la collision des cratons du Nain et du Supérieur (Wardle et al. 2002). Cette hypothèse s'appuie sans doute essentiellement sur le fait qu'elle permet d'expliquer le diachronisme qui existe entre les événements orogéniques enregistrés dans l'orogène des Torngat et du Nouveau Québec respectivement à l'Est et à l'Ouest. En effet à l'échelle du continent nord américain la géométrie de cette région est unique. Le continent nord américain étant le plus souvent représenté comme un ensemble de noyaux archéens autour desquels sont venus s'accréter des terrains paléoproterozoïques beaucoup plus juvéniles. Or ce schéma géodynamique s'adapte mal dans la région et de plus le rattachement du batholite de De Pas et du complexe du Lac Lomier à des suites de type arc magmatique reste discutable. L'étude isotopique ne permet pas néanmoins de prendre radicalement part contre ce modèle.

2. Les données Sm-Nd dans des terrains de haut grade métamorphique doivent être interprétées avec précaution et rigueur, elles nécessitent d'être accompagnées d'une base géochronologique solide et d'être couplées à d'autres systématiques (ici Pb-Pb) pour mieux contraindre les processus mis en jeu. On peut tout de suite se rendre compte qu'une simple étude Sm-Nd n'aurait pas permis les interprétations avancées dans cet article et en dehors bien évidemment de la signature archéenne de cette croûte (information qui est néanmoins loin d'être négligeable) on aurait tout juste pu se risquer à invoquer un épisode de haut grade métamorphique à la fin de l'archéen. Cette étude nous amène directement à nous interroger sur la notion d'âge modèle dans de tels terrains et l'interprétation que l'on doit en faire. Un âge modèle par définition est l'âge de la première extraction hors du manteau d'une roche magmatique (De Paolo 1981). Les âges modèles calculés pour les gneiss archéens ont une large gamme de variation (entre 2830 et 3150 Ma). Il est peu judicieux et impossible de retrouver précisément un (ou des) épisode(s) de formation crustale. On a montré aussi que les âges modèles obtenus sur les granitoides sous estiment l'âge de la contamination archéenne.
3. Une grande partie des modèles de croissance crustale présentés dans l'introduction ont été établis sur la base ou à l'appui de données isotopiques Sm-Nd, Rb-Sr et Pb-Pb et l'évaluation du recyclage crustal en terme de mélange entre croûte ancienne et manteau supérieur. L'approche paraît très justifiable dans la mesure où les composants mantelliques et crustaux impliqués sont bien contraints. L'étude réalisée dans la core zone montre que le choix du composant crustal est complexe. Dans les études réalisées sur le continent nord américain il est considéré comme unique. Patchett et Arndt (1986),

par exemple, considèrent dans leur modèle à 1.8 Ga une valeur ϵ_{Nd} moyenne pour la croûte archéenne égale à -11 . La démarche est sans doute assez simplifiée mais permet de mettre en évidence le bimodalisme qui existe entre des terrains où plus de 90% de la croûte est de la croûte archéenne réactivée (Nord du Groenland, Canada) et des terrains où les roches présentes contiennent plus de 80 % de croûte juvénile. Il ressort clairement de cette étude, dans le cadre d'une meilleure compréhension de l'évolution et de la croissance de la croûte continentale, que le réservoir que l'on nomme croûte continentale au sens large ne peut être considéré à 1.8 Ga comme une simple entité isotopiquement homogène et il apparaît peu justifiable de le considérer comme unique à si grande échelle. Ses caractéristiques isotopiques, particulièrement en Pb comme on l'a vu, vont en effet fortement dépendre des événements géologiques que cette croûte a subi dans le passé. Ces observations ne sont pas les premières allant dans ce sens puisque les études réalisées sur d'autres échantillons représentatifs de la croûte inférieure (xénolithes crustaux, Rudnick et Goldstein 1990) montrent que, tandis que les isotopes du Nd semblent plutôt refléter l'âge moyen de formation crustale, les compositions isotopiques en Pb de la croûte inférieure sont plus une fonction de l'âge des événements tectonométamorphiques qui ont affectés cette croûte.

Cette première partie nous a permis de lancer différentes pistes de réflexion qui nous permettrons de mieux cibler les interprétations de nos prochaines données. Avant d'entrer dans des conclusions plus générales, remontons dans le temps à la fin de l'archéen et regardons les caractéristiques géochimiques de la croûte continentale au nord de la

Province du Supérieur en gardant la base des systèmes isotopiques Pb-Pb et Sm-Nd et en y ajoutant un troisième système, le système Lu-Hf.

Références

- De Paolo D.J. (1981) Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic. *Nature* **291**, 193.
- Patchett P.J. and Arndt N.T. (1986) Nd isotopes and tectonics of 1.9-1.7 Ga crustal genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **78**, 329-338.
- Rudnick R.L. and Goldstein S.L. (1990) The Pb isotopic compositions of lower crustal xenoliths and the evolution of lower crustal Pb. *Earth Planet. Sci. Lett.* **98**, 192-207.
- Wardle R.J., James D.T., Scott D.J. and Hall J. (2002) The southeastern Churchill Province: synthesis of a Paleoproterozoic transpressional orogen. *Can. J. Earth Sci.* **39**, 639-663.

CHAPITRE 2

Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb signatures of gneisses and granitoid plutons from the La Grande belt: extent of late Archean crustal recycling processes in the eastern Superior Province, Canada

Hélène Isnard and Clément Gariépy

GEOTOP, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888 Succ. Centre-ville, Montréal QC,
Canada H3C 3P8

Submitted to Geochimica and Cosmochimica Acta, 21 Août 2002

2.1. Abstract

Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb isotopic signatures were determined for plutonic rocks of the La Grande granite-greenstone and the Nemiscau metasedimentary belts of Canada. The northern part of the La Grande belt consists of gneisses of the Langelier complex formed between ca. 2.8-2.9 Ga. They yielded $\epsilon \text{Nd}_{(T)}$ values between -2 and +1, $\epsilon \text{Hf}_{(T)}$ between -0.5 and +3 and initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic ratios of ~ 14.9 , higher than the value of 14.6 derived from the Stacey-Kramers growth curve. These gneisses have crustal extraction ages ≥ 3.0 Ga. Modeling shows that the syn- to late-tectonic intrusions of granitoid rocks record at least 20%, and up to 40%, recycling of this gneissic basement. The southern part of the La Grande belt, where no basement gneisses are exposed, records lower proportions (5-20%) of this crustal end-member. In both parts, the post-tectonic plutons all require a larger proportion of recycled crust which is likely related to southeastward thrusting with concomitant crustal thickening and partial melting. The Nemiscau post-tectonic plutons yielded the most enriched compositions which is taken as evidence for the involvement at their sources areas of sediments derived from the La Grande belt and/or ancient basement terranes underlying the sedimentary cover.

The La Grande and Nemiscau plutons have isotopic signatures more evolved than those of similar intrusions that formed concurrently to the south in the Abitibi greenstone and the Pontiac sedimentary belts. This reflects an ancient crust environment for the former vs. an oceanic setting for the latter. Nevertheless, mantle reservoirs highly depleted in incompatible elements were tapped, beneath the whole eastern Superior Province, in the late Archean. In

these terranes, the Pb-Pb and Sm-Nd isotope tracers are more sensitive than Lu-Hf to processes of crustal contamination because Hf, which is principally sequestered in refractory zircon, does not efficiently enter the magma phase at granite liquidus temperatures.

2.2. Introduction

The continental crust comprises only 0.35% of the mass of the Earth but is the most important reservoir for the incompatible elements. Several fundamental questions concerning its formation mechanisms, its growth rate and its evolution through time have been addressed and modelled. Several models were based on radiogenic isotope tracer data (e.g. Rb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf or Pb-Pb) which convey essential time information. For example, Armstrong (1981, 1991) argued that the bulk of the continental crust formed early in Earth's history and was subsequently recycled in the mantle in a steady-state fashion, such that its mass did not change much through time. Conversely, the continental crust may have developed throughout time either in a steady-state fashion, during major orogenic (episodic) pulses or in a combination of both (Hurley and Rand, 1969; Veizer and Jansen, 1979; McLennan and Taylor, 1982; McCulloch and Bennett, 1994). The current view is that ~70% the continental crust was already separated from the mantle by about 2.5 Ga, e.g. during the first half of Earth's evolution. If this is correct, post Archean growth rates must have been slower and dominated by reworking and recycling processes.

One key difficulty is to quantify the rate of intracrustal recycling versus that of juvenile mantle additions. This problem is exacerbated in Archean terranes because the isotopic differences between crust-mantle reservoir(s) are small, owing to the long half-lives

of the tracers used. In this study, we report the Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb isotopic signatures of basement gneisses and granitoid intrusives which formed between 2.88 and 2.62 Ga in the northeastern Superior Province of Canada and attempt to quantify crustal recycling rates during the late Archean.

2.3. Geological and geochronological background

The Superior Province of North America is the largest and one of the best preserved remnants of late Archean (2.7-3.1 Ga) continental crust. This craton has been divided into subprovinces, generally east-west trending (Fig. 1), based on lithological and structural associations, including terranes mainly dominated by granite-greenstone, metasedimentary assemblages or gneissic-plutonic assemblages (Card and Ciesielski, 1986). For example, the Abitibi greenstone belt of the southeastern Superior Province (Fig. 1) comprises one of the largest assemblages of granite-greenstone supracrustals known worldwide. Extensive isotopic studies of the supracrustals clearly demonstrate that addition of juvenile, mantle-derived materials was a predominant crust-building process in this area between ~2.75 and 2.70 Ga. To the north of the Abitibi belt successively lie four subprovinces (Fig. 1) with contrasting lithologies which are, from south to north: i) the Opatica subprovince, a typical gneissic-plutonic belt exposing materials formed at mid- to-deep crustal levels (Sawyer and Benn, 1993; Davis et al., 1994); ii) the Nemiscou River subprovince, dominantly consists of metasedimentary assemblages with minor volcanic components (Hocq, 1994) and is a lithological equivalent to the Opinaca River subprovince exposed in the east; iii) the La Grande River subprovince, consisting of a complex assemblage of basement gneisses,

greenstone volcanics and granitoid intrusions; and iv) the mainly plutonic Bienville subprovince. The La Grande subprovince is somewhat unusual in the eastern Superior craton as it exposes felsic gneisses and plutons which formed over a protracted period of at least 250 Ma, between *ca.* 2.88 and 2.62 Ga, based on U-Pb age determinations. Table 1 lists the lithologies of the samples used in this study, their structural affinity, their coordinates and, when available, their U-Pb ages as determined by isotope dilution thermal ionisation mass spectrometry. Sampling was conducted, for the most part, along a north-south transect (Fig. 2) covering principally the La Grande and Nemiscou subprovinces, with a sample collected each in the Bienville and Opatika subprovinces close to their boundaries with the former ones.

2.3.1 La Grande subprovince

The La Grande subprovince is generally divided into two domains, the La Grande River domain to the north and the Eastmain River domain to the south (Fig. 2), based on the occurrence of tonalitic basement gneisses and of tholeiitic volcanic units with contrasting ages of eruption. The oldest volcanic sequence, located to the north in the area of Lac Guyer, was dated at 2820 ± 1 Ma (J. Goutier, private communication). To the northwest of the subprovince, the Lac Yasinsky sequence erupted between 2.73 and 2.71 Ga (David 1996; David et Parent 1997). Finally to the south, in the Eastmain River domain, a felsic tuff yielded an age of 2705 ± 3 Ma (David et Parent 1997).

A singular characteristic of the La Grande subprovince is the presence of quartz arenites and monogenic conglomerates, defined as the Apple Formation, at the very base of the lithostratigraphic sequence. The exact tectonic relationship (e.g. allochthonous vs.

autochthonous) of this unit with the La Grande basement gneisses is not known. However, detrital zircons yielded $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages (laser ablation ICP-MS) in the range of 3.8 to 3.1 Ga for their sedimentary source regions (Paquette et al., 1997). These continental sediments were not studied herein.

The Langelier complex, which represents ~10 % of the La Grande subprovince, consists of an assemblage of gneisses, migmatites, diorites and tonalites. It is characterized by the presence of two distinct tonalitic suites. The oldest one, a gneissic tonalitic suite, was dated at 2881 ± 2 Ma in the area of Lac Guyer (sample LC-37; Table 1; Fig. 2). Titanites from LC-37 yielded a concordant U-Pb age of 2.60 Ga indicative of thermal reset episode(s) posterior to zircon formation (Parent, 1998). A younger suite, represented by foliated hornblende- and biotite-bearing tonalites, yielded U-Pb zircon ages of 2794 ± 2 and 2788 ± 4 Ma (samples LC-514 and LC-504; Table 1; Fig. 2). Titanites from LC-504 were dated at 2760 ± 2 Ma, also recording isotopic reset posterior to rock formation. Geochemical data (Boily and Goutier, 1998) show that the two suites have all the classical characteristics of TTG associations as defined by Martin (1994). The Langelier complex is thus considered as the tonalitic basement to the La Grande subprovince, however the presence in the tonalites of inherited zircons with ages up to 3.0 Ga (Parent, 1998) may indicate the involvement of older basement materials.

The larger part of the La Grande subprovince (~70 % of the area) contains multiple intrusions of tonalite, granite, ultramafic/gabbroic and lamprophyre rocks. The felsic intrusives were divided into three tectonic packages (Table 1), mainly based on field observations and U-Pb age data. In the La Grande domain, to the north, syn- to late-tectonic intrusions of the Duncan suite consist of foliated tonalite, granodiorite, diorite, quartz diorite

and monzodiorite. A tonalite from this suite (Amisach Wat pluton; Sample DUN-3399) was dated at 2716 ± 3 Ma (Parent, 1998). It has, within error, the same age as a pluton from the Bienville subprovince (BV-21; Table 1; Fig. 2) dated at 2712 ± 3 Ma by Mortensen and Ciesielski (1987). The Duncan intrusive suite was intruded by late- to post-tectonic intrusions, ovoid in shape, of biotite-bearing monzogranite and K-feldspar-phyric tonalite-granodiorite. The Lac Taylor pluton, which cuts the foliation of the Amisach Wat tonalite, was dated at 2699 ± 4 Ma (TY-200; Table 1).

Arenitic sediments and tonalitic basement gneisses are absent in the Eastmain River domain of the southern La Grande subprovince. The oldest suite of deformed, gneissic tonalites (Eastmain suite) was dated at 2728 ± 4 Ma (Parent 1998) whereas late- to post-tectonic granodiorites from the Duxbury pluton formed at 2709 ± 2 (Gauthier, 1982) and 2701 ± 8 Ma (Parent, 1998).

Undeformed, post-tectonic intrusions are represented by S-type, two-mica bearing monzogranites, granites and pegmatites crosscutting all rock units of the La Grande and Eastmain domains. They were intruded between *ca.* 2.65 and 2.62 Ga (Table 1) and have been defined as the Vieux Comptoir suite. These granites are particularly abundant near the boundary between the La Grande and the Eastmain domains as well as their eastern boundary with the Opinaca subprovince.

Three phases of deformation and metamorphism affected the La Grande subprovince. The oldest one is restricted to the basement gneisses of the Langelier complex. The second phase (greenschist- to amphibolite-grade) affects all basement and supracrustal rocks; it potentially records thrusting of the La Grande rocks over the Opinaca subprovince, towards the southeast, as the metamorphic grade regularly increases in that direction. The last phase of

metamorphism only has local extension and is likely related to the intrusion of late- to post-tectonic plutons.

2.3.2. *Nemiscau and Opatica subprovinces*

The Nemiscau subprovince is principally a metasedimentary assemblage as defined by Card (1990). It is located between the La Grande subprovince, to the north, and the Opatica subprovince to the south (Figs. 1, 2). The Nemiscau subprovince actually comprises, in its northern part, a small section of amphibolite paragneisses intruded by biotite- and hornblende-bearing monzonitic to granodioritic plutons corresponding to the Lac Champion terrane of Hocq (1994). None of these rocks were studied herein. The metasedimentary assemblages to the south (Fig. 2) also expose small allochthonous rafts of mafic volcanic rocks (Isnard, 2002). Syn-kinematic biotite-granites and extensive fields of pegmatites cover the whole subprovince. No age data are currently available for rocks of the Nemiscau subprovince.

One sample (OPA-66) from the Opatica subprovince was also analysed (Table 1). It was taken from the Lac Rodayer complex (Sawyer and Benn, 1993), immediately to the south of the Nemiscau subprovince (Fig. 2). The Lac Rodayer complex consists of allochthonous tonalitic gneisses, initially formed at *ca.* 2.83-2.82 Ga (Davis et al., 1994), and thrust southwards possibly from the La Grande subprovince where rocks of this age are present in the Langelier complex.

2.4. Analytical methods

Sm-Nd and Lu-Hf isotopic analyses were carried out on whole-rock powders obtained by crushing in an agate-lined shatter-box. For Sm-Nd, between ~0.1 to 0.2 g of powder was weighed out in a teflon high-pressure vessel, mixed with a ^{149}Sm - ^{150}Nd tracer solution and HF-HNO₃ acids, and reacted at 150°C for 1 week. Chemical separation was done following the procedure described by Richard et al. (1976). Sm and Nd were loaded on a double Re-Ta filament assembly and analysed in static and dynamic multi-collector mode, respectively, on a VG Sector 54 thermal ionisation mass spectrometer (TIMS). During the course of this study, the La Jolla Nd standard yielded a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.511849 ± 12 (2σ ; $n = 20$); total procedural blanks for Nd and Sm were less than 50 pg and negligible.

For Lu-Hf isotopic determinations, typically ~0.2 to 0.4 g of a separate powder aliquot was digested in a teflon high-pressure vessel in concentrated HF:HNO₃:HClO₄ (3:1:0.5) to which solutions of ^{180}Hf and ^{176}Lu spikes were added. The mixtures were reacted at 150°C for 1 week. Chemical separation was done following the procedure of Blichert-Toft et al. (1997). Total procedural blanks were <120 pg for Hf and <20 pg for Lu. The measurements of Lu and Hf isotopes were carried out using a magnetic sector, multi-collector ICP-MS instrument (IsoProbe from Micromass) operated in “solution mode” with an Aridus nebulizer system. Isotopic abundances were systematically monitored for potential W and Yb interferences at masses 180 and 176 and corrected for, if any, using signal intensities recorded for ^{182}W , ^{175}Lu and ^{173}Yb . Actual Hf isotopic compositions, in the case of spiked samples, were derived iteratively by solving a non-linear equation combining the exponential fractionation law and the spike-sample mixture ratio. The mass fractionation factor correction for Lu isotopic

compositions was obtained externally, using replicate analyses of an Yb standard following the procedure of Blichert-Toft et al. (1997). In the course of this study, replicate analyses of the JMC 475 Hf salt yielded a mean $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282156 ± 18 (2σ ; $n=21$)

The Pb isotopic compositions were determined on K-feldspar (KF) separates, a mineral typically containing fair amounts of Pb (10-50 ppm range) but very little U and Th. In unmetamorphosed magmatic systems, the present-day Pb isotopic composition should approximate, in principle, that of the magma when it initially formed. About 10 mg of clear KF grains were hand-picked from the diamagnetic fraction of a Frantz separator. The fractions were initially cleaned, in an ultrasonic bath, with distilled water and acetone. They were subsequently leached with hot 6N HCl for 24 to 48 hours (hereafter labeled as “L1”) in order to remove, inasmuch as possible, labile Pb held in minute non-silicate inclusions, crystalline defects or cleavage surfaces. The KF grains were then rinsed with distilled water, dried and powdered in an agate mortar. This powder was leached with a dilute solution of HF+HBr, for ~30 minutes, in an ultrasonic bath (hereafter referred to as “L2”). The supernatants (L1 and L2) and the residues were recovered separately and processed through anion-exchange chromatography following the procedure of Manhès et al. (1980). Most analyses were completed using a VG Sector TIMS operated in peak-jumping mode, with the Re-filament and silica gel+phosphoric acid loading technique. The raw data were corrected for instrumental mass bias using a factor of $0.09\% \text{ amu}^{-1}$. When the leachates did not yield sufficient signal for accurate isotopic determinations, the results were discarded. Replicate analyses of the NIST SRM-981 standard yielded a reproducibility of $\pm 0.05\% \text{ amu}^{-1}$ (1σ) for filament loads ranging from 10-100 ng. Total procedural blanks were smaller than 35 pg and negligible in all cases.

Additional Pb-Pb analyses were carried out by ICP-MC-MS using thallium as an internal standard to correct only for mass dependent isotopic fractionation (White et al., 2000). All reference growth curves were calculated using 4.46 Ga for the age of the Earth (Allègre et al., 1996) and the initial Pb isotopic composition of the Canyon Diablo troilite (Tatsumoto et al., 1973).

2.4.1 Lu-Hf isotopic reproducibility

There are three broad questions concerning the external reproducibility of Lu-Hf isotopic measurements: i) the stability of ICP-MC-MS measurements over time; ii) sample homogeneity, especially in felsic rocks where the bulk of the Hf content is sequestered in zircon, a mineral that is very difficult to digest; and iii) following the previous remark, the reproducibility of the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios essential for the calculation of precise ϵHf and model age values. Figure 3 and Table 2 show how these questions were addressed. Firstly, aliquots of the very same whole-rock solutions (n=3) were analysed separately on the IsoProbe ICP-MC-MS over a period of several weeks. The results, shown in the left-hand portion of Fig. 3 with their internal 2σ error bars, are entirely reproducible. Secondly, aliquots of the whole-rock powders (n=7) were processed separately through ion-exchange chromatography and analysed over a period of several months. The results are shown in the right-hand portion of Fig. 3: in three cases (EAST-5; LC-504; and LC-37) out of seven there is, within 2σ error limits, significant discrepancy between the duplicate aliquots. This is attributed to sample inhomogeneity, especially considering that the inter-aliquot differences are much smaller than

the inter-sample ones. Finally, Table 2 lists the results for 4 whole-rock powders (LC-37; DUN-3399; DUN-50; and TY-200) for which Lu isotope dilution measurements were also duplicated. In the worst case (DUN-3399), the calculated ϵ_{Hf} values differ by 0.5 unit. In the best case (LC-37), they are within 0.02 unit of one another.

2.5. Results

2.5.1. *Sm-Nd and Lu-Hf results*

The Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results are listed in Table 2 and shown on conventional isochron diagrams (Fig. 4a,b) in order to illustrate some of their key features. The reference “isochrons” drawn on Fig. 4 are simple linear regressions (no error evaluation) of data subsets and are only used for comparison purposes: as shown below, the samples display considerable initial Nd and Hf isotopic heterogeneities and are actually of different ages (Table 1), thus cannot be considered as petrogenetically related.

The basement gneisses (Langelier complex) yielded a narrow range of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (0.094-0.110) and plot close to a 3.0 Ga reference line (Fig. 4a). The Lac Rodayer tonalite (Opatica subprovince) plots conformably on that line. Considering that the ages of these gneisses are in the range of 2.79-2.88 Ga (Table 1) and that they contain ~3 Ga inherited zircons, it suggests that their Sm-Nd systematics was not significantly affected by regional tectono-metamorphic events. An exception must be made for sample LC-77: this is a tonalitic

gneiss, dated at 2.83 Ga, occurring as several meter-size enclaves in granodiorite sample DUN-07 of the Duncan intrusive suite. It has a low $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratio of ca. 0.08.

The deformed plutons, intruded during the 2.73-2.70 Ga time interval, show a wider range of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (0.085-0.143). They plot close to a 2.7 Ga reference line drawn though this data subset suggesting, as well, that their Sm-Nd systematics was not significantly affected by regional metamorphism. The post-tectonic S-type intrusives, ca. 2.62-2.65 Ga old, yielded a very wide range of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (0.07-0.28) and conform to a 2.6 Ga reference line drawn through this population (Fig. 4a). Two S-type granitoids from the Nemiscau subprovince also plot along that trend.

The Lu-Hf systematics (Fig. 4b) of these data subsets are more complex. The basement gneisses yielded the smallest range of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios; they conform to a ca. 2.6 Ga reference line with the exception of sample LC-504, which plots off that trend, and of sample LC-77 which yielded a very unradiogenic $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio (Fig. 4b). The Sm-Nd and Lu-Hf results for the latter tonalitic enclave either indicate: i) that it is distinct from other tonalitic gneisses of the Langelier complex; and/or ii) that its isotope systematics were perturbed during incorporation in the host granodiorite (DUN-07). The Lac Rodayer (Opatica) tonalite, with a relatively high $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio, also does not plot along the trend of the Langelier complex. Finally, there is no clear-cut distinction in Lu-Hf space between samples from the different intrusive suites which scatter around a 2.6 Ga reference line and, in six cases, overlap the trend of the Langelier gneisses (Fig. 4b). As was the case for the Sm-Nd systematics, the post-tectonic S-type intrusions display the widest range of parent-daughter $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios.

2.5.2. Pb-Pb results

The Pb-Pb KF results are listed in Table 3 and illustrated, for a subset of six samples, in conventional $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isochron diagrams (Figs. 5a,b) and on $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams (Figs. 5c,d). These sample subsets (3 basement gneisses and 3 granitoid intrusives) were selected on the basis that: i) the leachate-residue experiments yielded at least 3 reliable Pb-Pb isotopic compositions (*i.e.* L1, L2 and R); and ii) L1 and L2 were considerably more radiogenic than their corresponding R. The reference lines shown in Fig. 5 are simple linear regressions (without any error weighing) between the L-R results. Given the very small number of data points (typically 3), the actual error bars on these reference lines are larger than ± 0.15 Ga in Figs. 5a,c and ± 20 % in Figs. 5b,d, respectively. The three basement gneiss samples yielded Pb-Pb reference “ages” in the range of 2.61 to 2.66 Ga (Fig. 5a), some 200 Ma younger than their actual age of formation. It may be that the K-feldspar minerals in these tonalitic rocks were reset by regional tectono-metamorphic events or were formed during these events. The calculated $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios (for $T = 2.8$ Ga) for LC-37 and LC-504 are 3.7 and 3.4 (Fig. 5c); this is close to the value estimated for average continental crust (Taylor and McLennan, 1985). It may be that these grains were mixtures of whole-rock Pb and intrinsic KF Pb. In contrast, tonalite enclave LC-77 displays a very low Th/U ratio of ~ 1.0 (Fig. 5b), comparable to that of some granitoid intrusions (see section 5). It strengthens the contention, based on Sm-Nd and Lu-Hf signatures, that the isotopic features of this tonalite enclave were altered during host rock intrusion.

The three granitoid samples display K-feldspar Pb-Pb “ages” of 2.6 to 2.8 Ga (Fig. 5b) and calculated Th/U ratios of 1.7 to 3.3 (Fig. 5d). The latter values are more typical of those

found in K-feldspars from late Archean unmetamorphosed intrusions (Carignan et al., 1993). These results indicate as well that the Pb-Pb systematics in the granitoid intrusions was not strongly perturbed.

In most other gneiss and granitoid samples, the results for the L2 experiments are only slightly more radiogenic than those obtained for their corresponding residues and it is difficult to determine if the radiogenic Pb component in the R fractions was completely eliminated by the leaching procedure. Thus, the R data can only be considered as maximum estimates of the actual K-feldspar initial isotopic compositions (Gariépy and Allègre, 1985).

2.5.3. Initial isotopic compositions

Figures 6a and 6b respectively illustrate the $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ signatures of all samples. The two model DM growth curves overlap, at *ca.* 2.7 Ga, ϵNd and ϵHf values reported for mafic and ultramafic lavas of the Abitibi subprovince (Cattell et al., 1984; Dupré et al., 1984; Walker et al., 1988; Vervoort et al., 1994; Blichert-Toft and Arndt, 1999; Vervoort and Blichert-Toft, 1999). Also shown for reference on Fig. 6 are the $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ signatures of La Grande komatiites and the $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ values of Nemiscau basalts (Isnard, 2002) which plot close to the reference DM model curves. The initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of the samples are evaluated in Fig. 7. These data are presented below beginning with the youngest lithologies.

Langelier Complex

The basement gneisses have $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values in the range of -1 to +1 and -1 to +3, respectively, which correspond to depleted mantle (DM) model ages between 3.0 and 3.2 Ga for both isotopic systems. The Lac Rodayer (Opatica) tonalite plots within the crustal growth trends defined by the Langelier gneisses (Fig. 6). The tonalitic enclave LC-77 has $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values significantly lower than the former ones but, owing to its very low $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios, it yields comparable model ages of *ca.* 3.2 Ga (Table 2) consistent with the presence of inherited >3.0 Ga zircons in this tonalite gneiss.

The Langelier tonalites yielded the most radiogenic $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ K-feldspar residue values which, despite the potential presence of radiogenic whole-rock Pb, plot in three cases, close to the 2.7 Ga meteoritic isochron (Fig. 7; LC-77 not shown). For samples yielding residue values that are slightly more radiogenic, “model” initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Davis et al., 1996) can be estimated from the intersections of their apparent Pb-Pb isochron ages with the meteoritic isochron (Fig. 7). This shows that all Langelier basement gneisses and the Lac Rodayer tonalite yield very radiogenic $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (~14.9) corresponding to a single-stage μ ($^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) value of ~9.5 for their source reservoir. These $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are unusually high for rocks of that age. For example, the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios derived from the classical two-stage model of Stacey and Kramers (1975) are 14.6 and 14.7 for $T = 2.8$ and 2.7 Ga, respectively.

Syn- To Late-Tectonic Intrusions

The Duncan intrusions and the Bienville granodiorite yielded $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ values between -1 and +1, and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ between -1 and +2 (Fig. 6). These correspond, on average, to DM model ages of *ca.* 3.0 Ga (Table 2). The lowest ϵ values, which plot within the field defined by the Langelier tonalites, were recorded in the granodiorite DUN-07 that hosts tonalitic enclave LC-77. The Duncan and Bienville intrusions have initial Pb ratios plotting close to a 2.7 Ga meteoritic isochron (Fig. 7) but their $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values (around 14.65) are significantly lower than those of the Langelier gneisses.

In the Eastmain domain, two samples from syn- to late-tectonic plutons are more depleted than the former with $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values of *ca.* +2 and +3.5, respectively (Fig. 6) and DM model ages of *ca.* 2.9 Ga. Also, sample EAST-05 from the Eastmain domain yields an initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio significantly lower than those of syn-tectonic intrusions in the La Grande domain (Fig. 7).

Late- To Post-Tectonic Intrusions

Two granite samples from the Lac Taylor pluton, in the La Grande domain, yielded mean $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values of *ca.* +1 (Fig. 6), DM model ages of *ca.* 3.0 Ga and initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of ~ 14.6 (Fig. 7). These values are comparable to those recorded in the deformed intrusions from the La Grande domain. In the Eastmain domain, the Duxbury granodiorites yielded $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values (*ca.* +1 to +2) comparable to those of the syn-

tectonic intrusions (Fig. 6), DM model ages averaging 2.9 Ga (Table 2) as well as the lowest initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Fig. 7).

Post-Tectonic Intrusions

The Vieux Comptoir S-type granites, intruded between 2.65 to 2.62 Ga, yielded some of the lowest $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values (ca. 0), DM model ages averaging 3.0 Ga and initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios comparable to those of the Duncan intrusive suite (Fig. 7).

Nemiscau Subprovince

The two granite samples from this subprovince have low $\epsilon\text{Nd}(T)$ and $\epsilon\text{Hf}(T)$ values, overlapping the Langelier complex field (Fig. 6), as well as initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios only slightly less radiogenic than those recorded in the basement gneisses (Fig. 7).

2.6. Discussion

The geochronological (Table 1) and isotopic data presented herein show that there were differences in the crust-building processes leading to the formation of the northeastern Superior Province.

Firstly, the La Grande domain comprises basement gneisses of the Langelier complex characterized by evolved Sm-Nd and Lu-Hf isotopic signatures (Fig. 6), and a tight cluster of

initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios yielding the most radiogenic compositions (Fig. 7). A tonalite gneiss from the Lac Rodayer complex (Opatica subprovince) has comparable age and isotopic signatures. Tonalite enclave LC-77, in view of its isotopic characteristics, likely has a distinct origin from the rest of the Langelier complex.

Secondly, the syn- to late-tectonic intrusions in the La Grande domain all have similar Nd, Hf and Pb isotopic signatures that are intermediate between those of the Langelier complex and those of the late Archean DM as inferred from the composition of komatiites and basalts from the Abitibi greenstone belt (Gariépy and Allègre, 1985; Brévar et al., 1986; Deloule et al., 1989; Smith and Ludden, 1989; Dupré and Arndt, 1990).

Thirdly, the syn- to late-tectonic intrusions within the Eastmain domain, where no exposed basement gneisses have been recognized, display distinct isotopic patterns. The Duxbury suite yielded the most depleted compositions with $\epsilon\text{Nd}_{\text{T}}$ values of $\sim +2$ (Fig. 6a), $\epsilon\text{Hf}_{\text{T}}$ in the range of +1 to +4 (Fig. 6b), and initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 14.5 to 14.6 (Fig. 7) slightly more radiogenic than those of *ca.* 2.7 Ga DM. In contrast with the former, the post-tectonic S-type granites from the Vieux Comptoir suite yielded significantly more enriched compositions for all three isotopic systems studied herein (Figs. 6, 7). Finally, the two biotite-granites from the Nemiscau subprovince yielded the most evolved isotopic compositions, quite comparable to those recorded in the Langelier complex.

2.6.1. Mixing models

Figure 8 shows the results of simple binary mixing calculations (Langmuir et al., 1978; Albarède, 1995) between a mafic melt component, having the isotopic composition of Abitibi belt ultramafic-mafic volcanics, and a crustal component defined by the mean isotopic compositions of the Langelier complex gneisses. In the models (Fig. 8), the crustal end-member has Nd (15-22 ppm) and Hf (3-4 ppm) elemental abundances typical of those actually determined in whole-rock samples of the Langelier gneisses (Table 2), and Pb abundances (7-10 ppm) typical of average continental crust (Allègre et al., 1988). The Nd (2-7 ppm) and Hf (0.2-1.7 ppm) abundances in the mantle melt component are in the range of those determined for several basaltic suites of the La Grande and Nemiscau subprovinces (Isnard, 2002), and comparable to those reported for present-day MORB (Sun and McDonough, 1989). The Pb abundances in the mantle melt component were varied between 0.5 and 3 ppm (Fig. 8); these values also compare well to those reported for MORB (Sun and McDonough, 1989; White, 1993).

In Fig. 8, most of the granitoid plutons plot between binary mixing hyperbolae with r values in the range of 0.2 to 9.3, where $r = (C_{ij})_C / (C_{ij})_M$ and C_{ij} the concentration ratio of elements i and j in the crustal (C) and melt (M) end-members, respectively. Let us assume that the chosen isotopic compositions and elemental abundances are indeed representative of the two principal end-members involved in the formation of late Archean crust in the La Grande and Nemiscau subprovinces. In this scenario, the deformed intrusions within the La Grande River domain (Duncan and Lac Taylor suites) record between ~20 and 40% of materials derived from a Langelier-type basement (Fig. 8). In contrast, the deformed granitoids

(Eastmain and Duxbury suites) in the Eastmain River domain, where no basement gneisses are exposed, record less than ~20% and as little as 5% of a Langelier-type end-member (Fig. 8). The Vieux Comptoir post-tectonic S-type granites all require the involvement of ~30-50% of Langelier-type crust. These granites are abundant near the boundaries of the La Grande domain with the Opinaca subprovince and the Eastmain domain. This suggests that the S-type granites formed in response to crustal thickening due to the southeastwards transposition of La Grande crust over the Opatica and Eastmain terranes. Finally, the Nemiscau post-tectonic granites show the most evolved isotopic composition, recording >50% of a Langelier-type component.

The simple scenario outlined above raises two questions. Firstly, what was the physical source(s) of the mantle melt component(s) involved in the genesis of the syn- to late-tectonic plutons? There are several possibilities. They may be represented by: i) mafic rock series actually stored within the crustal segments prior to granitoid formation and recycled during orogenic and/or crustal thickening events; ii) mantle melts related to cratonic lithospheric root development (Wyman and Kerrich, 2002), associated with either hot plume magmatism and/or lower crust underplating events; iii) mantle melts derived from subduction processes that interacted with crustal materials. There are no firm arguments to select between either of these possibilities, except to note that typical calc-alkaline arc-volcanic sequences are not present in the La Grande and Nemiscau subprovinces which would rule out the third possibility.

Secondly, did the mantle melt component tap depleted mantle compositions similar to those determined for the 2.7 Ga Abitibi belt or was the mantle beneath La Grande crust significantly less depleted in incompatible elements? There are two arguments indicating that

the former hypothesis is the likeliest one. Firstly, tectonically juxtaposed slabs of basalts in the Nemiscau subprovince have $\epsilon\text{Nd}_{(\text{T})}$ values as high as +4 (Fig. 6; Isnard, 2002); similarly, komatiites and basalts from the La Grande subprovince record $\epsilon\text{Nd}_{(\text{T})}$ values $> +3$ and $\epsilon\text{Hf}_{(\text{T})}$ values $> +5$ (Fig. 6; Isnard, 2002). Secondly, the isotopic compositions of the TTG rocks within the Lac Taylor suite (Eastmain domain), even if solely derived from the mantle without any form of subducted sediment/crustal interactions, require depleted mantle isotopic characteristics with $\epsilon\text{Nd}_{(2.7 \text{ Ga})} > +2.5$, $\epsilon\text{Hf}_{(2.7 \text{ Ga})} > +4$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios < 14.5 (Figs. 6, 7). These values can only be taken as evidence that a reservoir depleted in incompatible elements was a widespread feature of the La Grande sub-continental mantle in the late Archean.

2.6.2. Crustal extraction age of the Langelier gneisses

The Nd and Hf model ages (T_{DM}) of the Langelier tonalites are all in the range of 3.02–3.25 Ga (Table 2), thus some 100 to 300 Ma older than their U-Pb zircon emplacement ages. This could indicate that the DM model curves used for T_{DM} age calculations are inadequate. This question is addressed in Fig. 9 using $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ systematics, a very sensitive isotope tracer of Archean crust-mantle evolution because of the relatively short half-life of the parent isotope ^{235}U . Figure 9 shows the results of two-stage calculations where the lines labeled μ_1 and μ_2 respectively represent isotopic growth through time in mantle and crustal reservoirs. The value selected for μ_1 (8.7) yields, at 2.7 Ga, a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of ~ 14.5 that is ~ 0.1 unit larger than that actually inferred for Abitibi DM. A Langelier-type crust derived from this mantle at 2.9 Ga would require a μ_2 value of ca. 27 to match its isotopic composition at 2.7

Ga. This is an unrealistically high value for the continental crust which is thought to have $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (μ) ratios closer to 10-12. Thus, the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ two-stage modeling suggests that the Langelier gneisses were extracted from the mantle prior to 3.1-3.2 Ga, which is in agreement with the results derived from Nd and Hf isotope systematics.

2.6.3. Evolution of the eastern Superior craton

Figure 10 compares the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ isotopic signatures of the plutonic rocks studied herein to those of granitoids intruded, within the same time window, in the Abitibi greenstone belt and the Pontiac metasedimentary subprovince (see Fig. 1 for location). There is a clear spatial distribution of these isotopic signatures on a south to north basis. The plutonic rocks of the Abitibi belt have predominantly juvenile isotopic signatures, except for post-tectonic leucogranites, indicating minimal involvement of ancient crust or recycled sediments in their genesis (Gariépy and Allègre, 1985; Carignan et al., 1993). To the south of the Abitibi belt, the metasedimentary Pontiac subprovince contains granitoid intrusions with only slightly more evolved compositions. If these intrusions are anatectic in origin, it suggests that the Pontiac crustal segment did not contain significant proportions of ancient gneisses nor that of sediments with a protracted crustal history. In contrast, the La Grande subprovince plutonic rocks have significantly more radiogenic compositions testifying to the involvement of ancient crust in their genesis. The very radiogenic signatures of the Nemiscau plutons also indicate the involvement of ancient crustal terranes either represented by actual basement gneisses or their sedimentary derivatives.

Our observations are in agreement with geophysical and geochronological studies of the eastern Superior Province (Feng and Kerrich, 1992; Corfu, 1993; Calvert et al., 1995; Calvert and Ludden, 1999) supporting the view that the Abitibi greenstone sequences were formed in an oceanic environment and then accreted to older continental crust, exposed to their north in the Opatika, Nemiscau and La Grande subprovinces.

2.7. Conclusions

Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb isotopic results for granitoid intrusions of the La Grande and Nemiscau subprovinces record the recycling of basement gneisses during their genesis. The latter have a minimum age of *ca.* 2.8 Ga, based on U-Pb zircon age determinations, but likely have crustal extraction ages >3.0 Ga based on Nd, Hf and Pb isotopic modeling. The proportion of recycled crust in the granitoid magmas was systematically >10%, reaching up to 60% in the Nemiscau subprovince. These isotopic signatures are significantly more evolved than those determined for the Abitibi and Pontiac subprovinces, and taken as evidence that the latter formed predominantly in oceanic environments while the former were clearly intruded through mature continental crust. This is consistent with the southern part (Abitibi belt) of the eastern Superior province having been accreted to the northern part (La Grande, Nemiscau and Opatika belts).

There is evidence that the late Archean mantle or at least the mantle root beneath the La Grande continental crust was significantly depleted in incompatible elements, probably as much as that of the Abitibi belt mantle. Comparing Sm-Nd in the La Grande and Nemiscau subprovinces to Lu-Hf whole-rock isotope systematics, it is clear that the former is more

sensitive to tracing crustal contamination processes. In these terranes, the Pb-Pb and Sm-Nd isotope tracers are more sensitive than Lu-Hf to processes of crustal contamination because Hf, which is principally sequestered in refractory zircon, does not efficiently enter the magma phase at granite liquidus temperatures.

Acknowledgements

This study was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the LITHOPROBE program, The Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche du Québec and the Université du Québec à Montréal. We are most grateful to Dr. A. Simonetti for comments, insights and keeping the IsoProbe instrument running in top shape, as well as to M. Bizzarro and S. Schindberger for generous collaboration with spike calibration and data reduction exercises. This is Lithoprobe publication No. ????.

References

- Albarède F. (1995) *Introduction to Geochemical Modeling*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Albarède F. and Juteau M. (1984) Unscrambling the lead model ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 207-212.
- Allègre C.J., Lewin E. and Dupré B. (1988) A coherent crust-mantle model for the uranium-thorium-lead isotopic system. *Chem. Geol.* **70**, 211-234.
- Allègre C.J., Dupré B. and Lewin E. (1996) Three time-scale for the mantle. In *Earth process: reading the isotopic code* (eds. A.I. Basu and S.R. Hart). American Geophysical Union, Geophysical Monograph **95**, pp. 99-108.
- Armstrong R.L. (1981) Radiogenic isotopes: the case study for crustal recycling on a near steady state non-continental-growth Earth. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A* **301**, 443-472.
- Armstrong R.L. (1991) The persistent myth of crustal growth. *Aust. J. Earth Sci.* **38**, 613-630.
- Bédard P. and Ludden J.N. (1997) Nd-isotope evolution of Archaean plutonic rocks in the southeastern Superior Province. *Can. J. Earth Sci.* **34**, 286-298.
- Bennett V.C., Nutman A.P. and McCulloch M.T. (1993) Nd isotopic evidence for transient, highly depleted mantle reservoirs in the early history of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 299-317.
- Blichert-Toft J., Chauvel C. and Albarède F. (1997) Separation of Hf and Lu for high precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 248-260.

- Blichert-Toft J. and Arndt N.T. (1999) Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 439-451.
- Boily M. and Goutier J. (1998) 300 Ma de plutonisme dans les sous provinces de La Grande et de Bienville, municipalité de la Baie James, Québec. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Report DV 98-05 (abstr.).
- Brévar O., Dupré B. and Allègre C.J. (1986) Lead-lead age of komatiitic lavas and limitations on the structure and evolution of the Precambrian mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **77**, 293-302.
- Calvert A.J. and Ludden J.N. (1999) Archean tectonic assembly in the southeastern Superior province of Canada. *Tectonics* **18**, 412-429.
- Calvert A.J., Sawyer E.W., Davis W.J. and Ludden J.N. (1995) Archean subduction inferred from seismic images of a mantle suture in the Superior Province. *Nature* **375**, 670-674.
- Card K.D. (1990) A review of the Superior Province of the Canadian Shield, a product of Archean accretion. *Precambrian Res.* **48**, 99-156.
- Card K.D. and Ciesielski A. (1986) Subdivisions of the Superior Province of the Canadian Shield. *Geosci. Can.* **13**, 5-13.
- Carignan J., Gariépy C., Machado N. and Rive M. (1993) Pb isotopic geochemistry of granitoids and gneisses from the late Archean Pontiac and Abitibi subprovinces of Canada. *Chem. Geol.* **106**, 299-316.
- Cattell A., Krogh T.E. and Arndt N.T. (1984) Conflicting Sm-Nd whole rock and U-Pb zircon ages for Archean lavas from Newton Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth Planet. Sci. Lett.* **70**, 280-290.

- Corfu F. (1993) The evolution of the southern Abitibi greenstone belt in light of precise U-Pb geochronology. *Econ. Geol.* **88**, 1323-1340.
- David J. (1996) Géochronologie du Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 29 pp.
- David J. and Parent M. (1997) Géochronologie U-Pb du projet Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 88 pp.
- Davis W.J., Gariépy C. and Sawyer E.W. (1994) Pre-2.8 Ga crust in the Opatika gneiss belt: A potential source of detrital zircons in the Abitibi and Pontiac subprovinces, Superior Province, Canada. *Geology* **22**, 1111-1114.
- Davis W.J., Gariépy C. and van Breemen O. (1996) Pb isotopic composition of late Archean granites and the extent of recycling early Archean crust in the Slave Province, northwest Canada. *Chem. Geol.* **130**, 255-269.
- Deloule E., Gariépy C. and Dupré B. (1989) Metallogenesis of the Abitibi greenstone belt of Canada: A contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals. *Can. J. Earth Sci.* **26**, 2529-2540.
- Dupré B., Chauvel C. and Arndt N.T. (1984) Pb and Nd isotopic study of two Archean komatiitic flows from Alexo, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1965-1972.
- Dupré B. and Arndt N.T. (1990) Pb isotopic compositions of Archean komatiites and sulfides. *Chem. Geol.* **85**, 35-56.
- Feng R. and Kerrich R. (1992) Geochemical evolution of granitoids from the Archean Abitibi Southern Volcanic Zone and the Pontiac Subprovince, Superior Province, Canada: implications for tectonic history and source regions. *Chem. Geol.* **98**, 23-70.

- Gariépy C. and Allègre C.J. (1985) The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2371-2383.
- Gauthier G. (1982) Application de la méthode de datation uranium-plomb aux zircons du Massif de Duxbury. M. Sc. Thesis, Université de Montréal.
- Hocq M. (1994) La Province du Supérieur. In *Géologie du Québec* (ed. C. Dubé). Les publications du Québec, Québec. pp. 7-20.
- Hurley P.M. and Rand J.M. (1969) Pre-drift continental nuclei. *Science* **164**, 1229-1242.
- Isnard H. (2002) Lu-Hf isotope signature of the La Grande greenstone belt, NE Superior Province: Evidence for crustal recycling in the late Archean. *GAC-MAC Joint Annual meeting*, Saskatoon. pp. 53-54 (abstr.).
- Langmuir C.H., Vocke D., Hanson G.N. and Hart S.R. (1978) A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **37**, 380-392.
- Manhès G., Allègre C.J., Dupré B. and Hamelin B. (1980) Lead isotope study of basic-ultrabasic layered complexes: speculations about the age of the Earth and primitive mantle characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **47**, 370-382.
- Martin H. (1994) The Archean grey gneisses and the genesis of continental crust. In: *Archean crustal evolution* (ed. K.C. Condie). Elsevier, Amsterdam. pp. 205-259.
- McCulloch M.T. and Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: Geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4717-4738.
- McLennan S.M. and Taylor S.R. (1982) Geochemical constraints on the growth of the continental crust. *J. Geol.* **90**, 347-361.

- Mortensen J.K. and Ciesielski A. (1987) U-Pb zircon and sphene geochronology of Archean plutonic and orthogneissic rocks of the James Bay region and Bienville Domain, Quebec. In *Radiogenic Age and Isotopic studies*, Geol. Surv. Can. Paper **87-2**, pp. 129-134.
- Paquette L., Gauthier M., Chartrand F. and Machado N. (1997) La formation d'Apple et ses conglomérats uranifères pyriteux Archéens, région des lacs Sakami et Yasinski, territoire de la Baie James. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Report DV 97-03 (abstr.).
- Parent M. (1998) Géochronologie U-Pb du Moyen-Nord, Phase II. Ministère des Ressources Naturelles du Québec, Open file report, 61 pp.
- Richard P., Shimizu N. and Allègre C.J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Sawyer E.W. and Benn K. (1993) Structure of the high-grade Opatica Belt and adjacent low-grade Abitibi Subprovince, Canada: an Archean mountain front. *J. Struct. Geol.* **15**, 1443-1458.
- Sherer E., Münker C. and Mezger K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium clock. *Science* **293**, 683-687.
- Smith A.D. and Ludden J.N. (1989) Nd isotopic evolution of the Precambrian mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **93**, 14-22.
- Stacey J.S. and Kramers J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**, 207-221.
- Sun S.S. and McDonough W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts, implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the ocean basins*

- (eds. A.D. Saunders and M.J. Norry), Geological Society Special Publications, London. pp. 313-345.
- Tatsumoto M., Knight R.J. and Allègre C.J. (1973) Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead 207 and 206. *Science* **180**, 1279-1283.
- Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Veizer J. and Jansen S.L. (1979) Basement and sedimentary recycling and continental evolution. *J. Geol.* **87**, 341-370.
- Vervoort J.D., White W.M. and Thorpe R.I. (1994) Nd and Pb isotope ratios of the Abitibi greenstone belt: New evidence for very early differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 215-229.
- Vervoort J.D. and Blichert-Toft J. (1999) Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 533-556.
- Walker R.J., Shirey S.B. and Stecher O. (1988) Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 1-12.
- White W.M. (1993) $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ in MORB and open system evolution of the depleted mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 211-226.
- White W.M., Albarède F. and Telouk P. (2000) High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* **167**, 257-270.
- Wyman D.A. and Kerrich R. (2002) Formation of Archean continental lithospheric roots: The role of mantle plumes. *Geology* **30**, 543-546.

Table 1. Lithology, coordinates and available U-Pb age data of studied samples.

Sample No.	Lithology	Unit	Lat.	Long.	Min.	(Ma)	Rem. ^a	Ref. ^b
La Grande subprovince								
<i>Basement gneisses</i>								
LC-37	Tonalitic gneiss	Langelier complex	53°26'08"N	75°00'55"W	Z	2881±2	up. int.	[1]
					T	2602±3	conc.	[1]
LC-77	Tonalite enclave	Langelier complex	53°24'08"N	77°17'47"W	Z	2832±5	conc.	[1]
					Z	3037±14	inher.	[1]
LC-514	Tonalite	Langelier complex	53°06'29"N	77°28'51"W	Z	2794±2	up. int.	[3]
LC-504	Hb tonalite	Langelier complex	53°02'22"N	77°23'52"W	Z	2788±4	up. int.	[3]
					T	2760±2	conc.	[3]
LC-05	Tonalite	Langelier complex	53°27'40"N	77°15'05"W				
LC-524	Tonalite	Langelier complex	53°07'15"N	77°29'03"W				
<i>Syn- to late-tectonic intrusions - La Grande River domain</i>								
DUN-3399	Tonalite	Duncan suite	53°22'19"N	77°20'12"W	Z	~2751	inher.	[1]
					Z	2716±3	conc.	[1]
DUN-07	Granodiorite	Duncan suite	53°24'08"N	77°17'47"W				
DUN-50	Granite	Duncan suite	52°58'25"N	77°19'03"W				
BV-21	Bt-Hb granodiorite	Bienville subprov.	53°42'27"N	77°46'35"W	Z	2712±3	conc.	[2]
<i>Syn- to late-tectonic intrusions - Eastmain River domain</i>								
EAST-05	Gneissic tonalite	Eastmain suite	52°20'47"N	77°06'34"W	Z	2728±4	up. int.	[1]
EAST-17	Gneissic tonalite	Eastmain suite	52°21'24"N	77°06'18"W				
<i>Late- to post-tectonic intrusions- La Grande River domain</i>								
TY-200	Granite	Lac Taylor	53°13'28"N	77°31'36"W	Z	~2725	inher.	[4]
					Z	2699±4	conc.	[4]
TY-46	Granite	Lac Taylor	53°14'05"N	77°25'10"W				
<i>Late- to post-tectonic intrusions - Eastmain River domain</i>								
DUX-09	Granodiorite	Duxbury	52°25'06"N	77°19'22"W	Z	2709±2	up. int.	[5]
DUX-19	Bt granite	Duxbury	52°28'39"N	76°45'41"W				
DUX-12	Granodiorite	Duxbury	52°32'50"N	77°18'16"W				
DUX-53	Granodiorite	Duxbury	52°49'29"N	77°17'38"W				
POR-20	Qtz KF porphyry	Duxbury	52°16'08"N	77°50'52"W	Z	2701±8	up. int.	[1]
<i>Post-tectonic intrusions</i>								
VC-471	Bt granite	Vieux Comptoir	52°45'47"N	77°20'47"W	M	2657±4	conc.	[4]
					Z	2618±20	up. int.	[4]
VC-96	Mu-Bt granite	Vieux Comptoir	52°44'50"N	77°20'05"W				
VC-15	Mu-Bt granite	Vieux Comptoir	52°42'47"N	77°21'17"W				
VC-16	Mu-Bt granite	Vieux Comptoir	52°47'40"N	77°19'41"W				
PEG-90	Pegmatite	Vieux Comptoir	53°10'40"N	76°52'26"W	Z&M	2618±3	conc.	[4]
Nemiscou supprovince								
<i>Post-tectonic intrusions</i>								
NEM-62	Bt- granite	Nemiscou	51°11'00"N	77°27'58"W				
NEM-57	Bt-granite	Nemiscou	51°53'03"N	77°25'41"W				
Opatika subprovince								
<i>Gneiss</i>								
OPA-66	Tonalite	Lac Rodayer	50°57'30"N	77°38'44"W	Z	2820±5	up. int.	[6]

(a) Bt = biotite; Hb = hornblende; Mu = muscovite; Z = zircon; T = titanite; M = monazite; conc. = concordant; up. int. = upper intercept; inher. = inherited.

(b) References : [1] Parent (1998); [2] Mortensen and Ciesielski (1987); [3] David (1996); [4] David and Parent (1997); [5] Gauthier (1982); [6] Davis et al. (1994).

Table 2. Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results for studied samples.

Sample	Age	Sm ^a	Nd ^a	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd ^a	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd ^b	εNd _{DM} ^c	T _{DM} ^d	Lu ^a	Hf ^a	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf ^a	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf ^b	εHf _{DM} ^e	T _{DM} ^d
La Grande subprovince													
Basement gneisses – Langelier complex													
LC-37	2.88	2.74	17.54	0.0943	0.510738±6	+0.94	3074	0.08	2.73	0.0045	0.281265±6	+2.75	3060
								0.10	2.81	0.0053	0.281313±16	+2.77	3062
LC-77	2.83	2.75	21.52	0.0772	0.510287±4	-2.33	3194	0.06	3.28	0.0028	0.281036±6	-3.06	3248
		2.10	15.89	0.0798	0.510327±8	-2.50	3231						
LC-514	2.79	1.89	10.37	0.1100	0.511057±8	+0.32	3070	0.07	2.56	0.0040	0.281246±11	+1.20	3044
LC-504	2.79	2.59	14.35	0.1092	0.511059±5	+0.63	3045	0.17	3.00	0.0078	0.281400±6	-0.55	3155
LC-05	2.79	0.93	5.25	0.1076	0.510958±5	-0.78	3145	0.03	2.13	0.0022	0.281157±12	+1.45	3027
LC-524	2.79	2.33	12.91	0.1089	0.511039±22	+0.35	3065	0.14	5.07	0.0039	0.281272±10	+2.27	3044
Syn- to late-tectonic intrusions – La Grande River domain													
DUN-3399	2.72	2.61	14.77	0.1068	0.511087±7	+1.24	2936	0.10	3.45	0.0043	0.281311±23	+1.68	2973
								0.09	2.81	0.0048	0.281325±7	+1.17	2992
DUN-07	2.72	1.73	10.97	0.0951	0.510744±9	-1.38	3070	0.16	1.03	0.0028	0.281160±13	-1.07	3073
DUN-50	2.72	5.26	35.43	0.0897	0.510770±9	+1.02	2922	0.13	5.34	0.0035	0.281231±6	+0.16	3026
								0.13	5.35	0.0035	0.281222±8	-0.16	3026
BV-21	2.71	3.27	18.64	0.1060	0.511068±8	+1.01	2942	0.11	3.41	0.0048	0.281314±23	+0.51	3012
Syn- to late-tectonic intrusions – Eastmain River domain													
EAST-05	2.73	3.75	26.82	0.0845	0.510736±7	+2.33	2846	0.06	1.79	0.0045	0.281381±14	+3.86	2884
EAST-17	2.73	1.55	6.52	0.1434	0.511781±4	+2.04	2957	0.06	4.10	0.0020	0.281236±29	+3.35	2982
Late- to post-tectonic intrusions – La Grande River domain													
TY-200	2.70	3.06	17.50	0.1057	0.511068±4	+1.02	2932	0.20	3.64	0.0079	0.281505±28	+1.34	2989
								0.18	3.64	0.0073	0.281472±44	+1.39	2982
TY-46	2.70	2.66	15.44	0.1042	0.511014±12	+0.48	2968	0.07	4.32	0.0024	0.281206±12	+0.88	2976
Late- to post-tectonic intrusions – Eastmain River domain													
DUX-09	2.71	4.19	24.21	0.1046	0.511104±3	+2.21	2855	0.13	3.55	0.0054	0.281369±7	+1.36	2977
DUX-19	2.71	2.29	11.00	0.1257	0.511450±9	+1.60	2937	0.09	3.90	0.0035	0.281299±5	+2.37	2929
DUX-12	2.71	6.04	35.18	0.1037	0.511079±5	+2.05	2865	0.17	4.82	0.0053	0.281363±47	+1.33	2978
DUX-53	2.71	0.45	2.64	0.1033	0.511075±5	+2.10	2861	0.08	5.39	0.0022	0.281178±7	+0.46	2997
POR-20	2.70	1.83	10.39	0.1063	0.511071±4	+0.85	2946						
Post-tectonic intrusions													
VC-471	2.65	1.00	3.27	0.1844	0.512415±27	-0.15		0.06	2.36	0.0038	0.281335±16	+1.87	2897
VC-96	2.65	5.28	24.90	0.1281	0.511407±3	-0.62	3095	0.46	3.96	0.0166	0.281921±12	-0.35	3154
VC-15	2.65	2.36	19.45	0.0733	0.510458±9	-0.45	2922	0.05	5.11	0.0013	0.281148±12	-0.28	2969
VC-16	2.65	0.57	2.86	0.1210	0.511298±9	-0.31	3037						
PEG-90	2.62	2.08	4.51	0.2791	0.513987±12	-1.48							
Nemiscou subprovince													
NEM-62	2.70	3.60	16.41	0.1326	0.511413±6	-1.62	3255	0.10	3.93	0.0036	0.281220±7	-0.83	3049
NEM-57	2.70	4.68	26.79	0.1056	0.511046±5	+0.61	2963	0.08	4.01	0.0029	0.281197±6	-0.36	3030
Opatca subprovince													
OPA-66	2.82	2.05	11.18	0.1107	0.511107±9	+1.37	2893	0.11	1.35	0.0117	0.281688±17	+2.74	3045

(a) Sm, Nd, Lu and Hf concentrations in ppm; 2σ reproducibility typically better than ± 0.5% for Sm-Nd and ± 1.0% for Lu-Hf. (b) 2σ error bars refer to last significant digits.

(c) Calculated using ¹⁴⁷Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios of 0.512638 and 0.1967, respectively, for present-day CHUR; external reproducibility < 0.8 ε units.

(d) Depleted mantle model ages calculated using the growth curve of Bennett et al. (1993) and Vervoort and Blichert-Toft (1999) for Nd and Hf respectively.

(e) Calculated using ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf ratios of 0.282772 and 0.0332, respectively, for present-day CHUR; external reproducibility < 1 ε unit. Decay constant from Sherer et al. (2001).

Table 3. Pb-Pb isotopic results for K-feldspar leachates and residues.

Sample	Age (Ga)	Method ^a	L-R ^b	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb
La Grande subprovince						
Tonalitic gneisses						
LC-37	2.88	TIMS	L1	28.843	17.646	48.488
			L2	14.888	15.136	34.001
			R	13.964	14.934	33.621
LC-77	2.83	TIMS	L1	18.262	15.867	37.124
			L2	32.607	18.404	39.273
			R	15.577	15.428	34.398
LC-77 dup.	2.83	TIMS	L2	28.285	17.515	38.168
			R	15.966	15.232	34.031
LC-514	2.79	TIMS	L1	20.824	15.884	41.040
			R	14.194	14.929	33.477
LC-504	2.79	TIMS	L1	21.905	16.305	40.891
			L2	14.254	14.972	33.889
			R	13.869	14.890	33.419
LC-524	2.79	TIMS	L1	14.246	14.851	33.967
			L2	14.254	14.972	33.748
			R	13.879	14.887	33.402
Syn- to late-tectonic intrusions						
DUN-3399	2.72	TIMS	L1	19.800	15.789	39.044
			L2	14.040	14.799	33.798
			R	13.674	14.676	33.372
DUN-50	2.72	MC-ICP	L2	13.542	14.634	33.359
			R	13.471	14.616	33.290
BV-21	2.71	MC-ICP	L2	13.731	14.714	33.387
			R	13.621	14.696	33.368
EAST-05	2.73	TIMS	L2	13.610	14.516	33.215
			R	13.467	14.524	33.224
Late- to post-tectonic intrusions						
TY-200	2.70	TIMS	L1	22.392	16.280	38.333
			L2	14.361	14.649	32.657
			R	13.542	14.627	33.246
TY-46	2.70	TIMS	L1	15.744	15.024	37.752
			L2	14.279	14.810	34.235
			R	13.578	14.634	33.573
DUX-09	2.71	TIMS	L2	13.510	14.607	33.363
			R	13.461	14.585	33.306
DUX-19	2.71	MC-ICP	L2	13.453	14.514	33.205
			R	13.435	14.509	33.201
DUX-12	2.71	TIMS	L2	13.812	14.716	33.523
			R	13.517	14.576	33.214
Post-tectonic intrusions						
VC-471	2.65	TIMS	L1	28.304	17.141	39.971
			L2	15.377	14.964	34.038
			R	13.723	14.676	33.352
VC-15	2.65	TIMS	L2	14.121	14.755	33.550
			R	13.662	14.694	33.447
VC-16	2.65	TIMS	L2	15.096	14.930	33.462
			R	14.016	14.804	33.361
VC-96	2.65	TIMS	L1	31.985	17.113	53.690
			R	14.212	14.806	33.965
PEG-90	2.62	TIMS	R	14.750	14.938	33.481
Nemiscou subprovince						
NEM-62	2.70	MC-ICP	L2	16.407	14.961	34.439
			R	14.074	14.827	33.686
NEM-57	2.70	MC-ICP	R	14.105	14.866	33.769
Opatica subprovince						
OPA-66	2.82	MC-ICP	L2	14.249	14.889	33.724
			R	13.928	14.838	33.590

(a) TIMS = thermal ionisation mass spectrometry; MC-ICP = multi-collector, inductively-coupled plasma mass spectrometry. (b) L1 and L2 = leachates; R = residue; see text for definition.

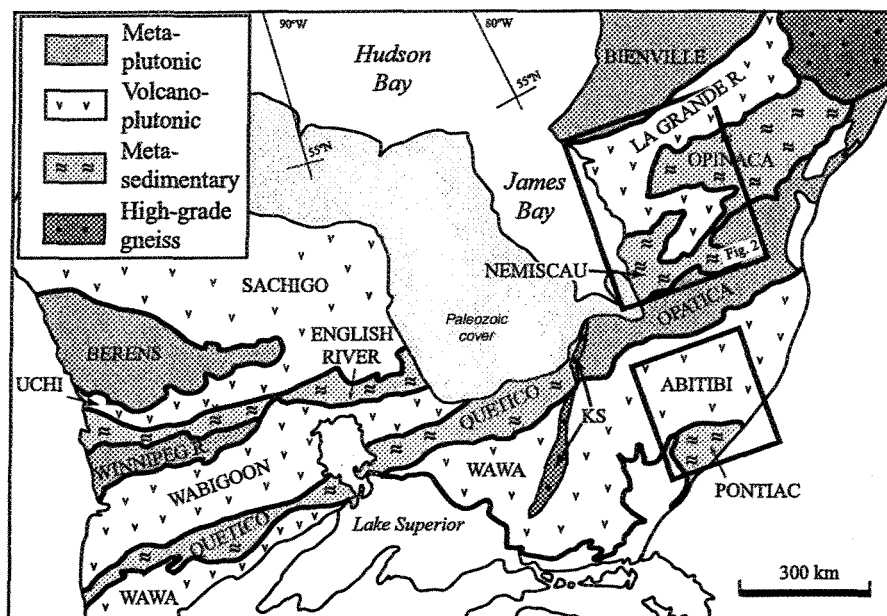


Figure 1. Simplified lithological map of the central and northeastern Superior Province showing subprovinces' boundaries (modified after Card and Ciesielski 1986). The upper rectangle shows the study area of Fig. 2; the lower rectangle outlines the area covered in the discussion.

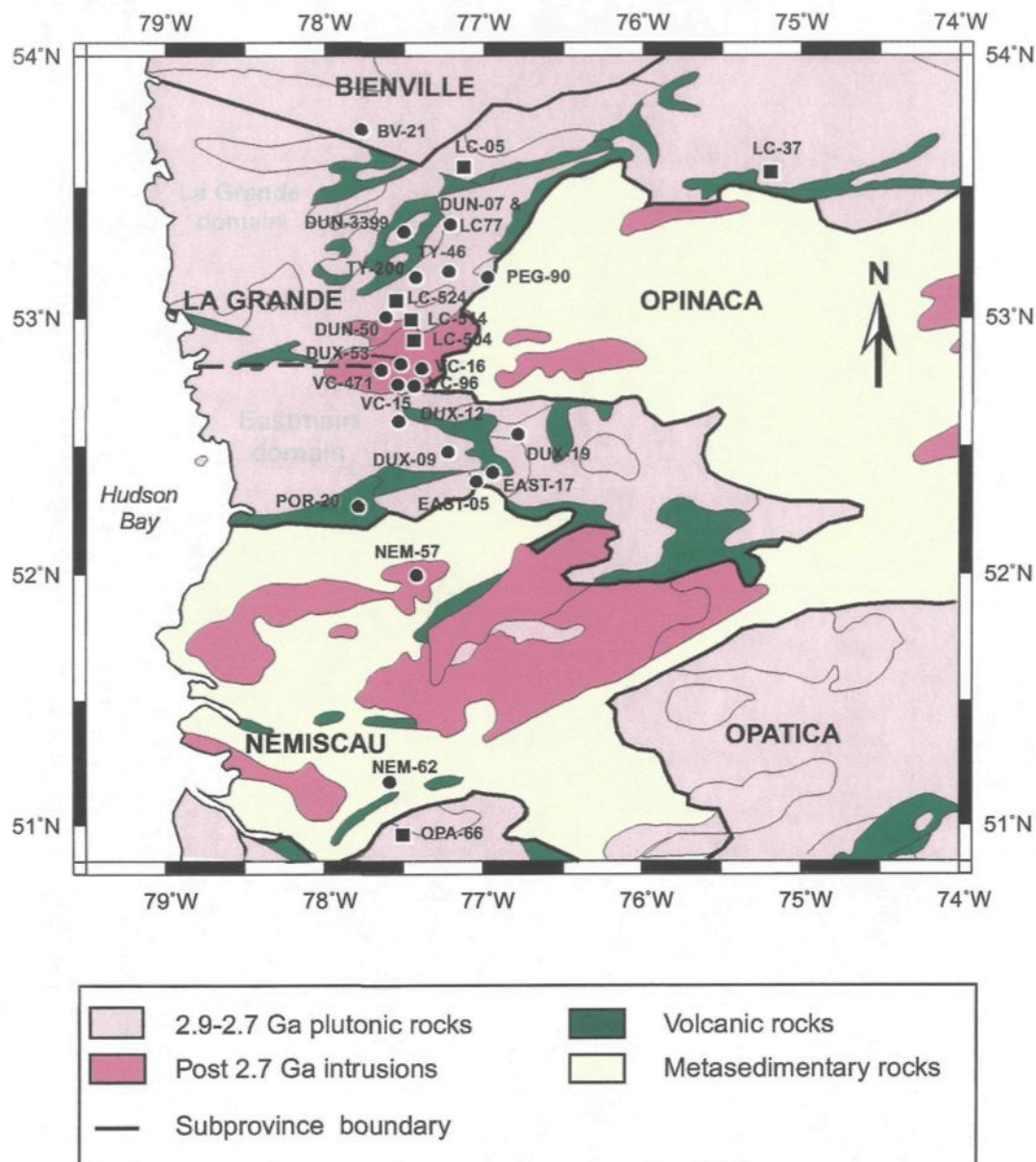


Figure 2. General geological map of the southern Bienville subprovince, the La Grande River domain, the Eastmain River domain and the northern Opatica subprovince. Sample numbers correspond to those of Tables 1-3. Filled squares = tonalitic basement gneisses; filled circles = syn- to post-tectonic granitoid intrusions; heavy lines = subprovinces' boundaries.

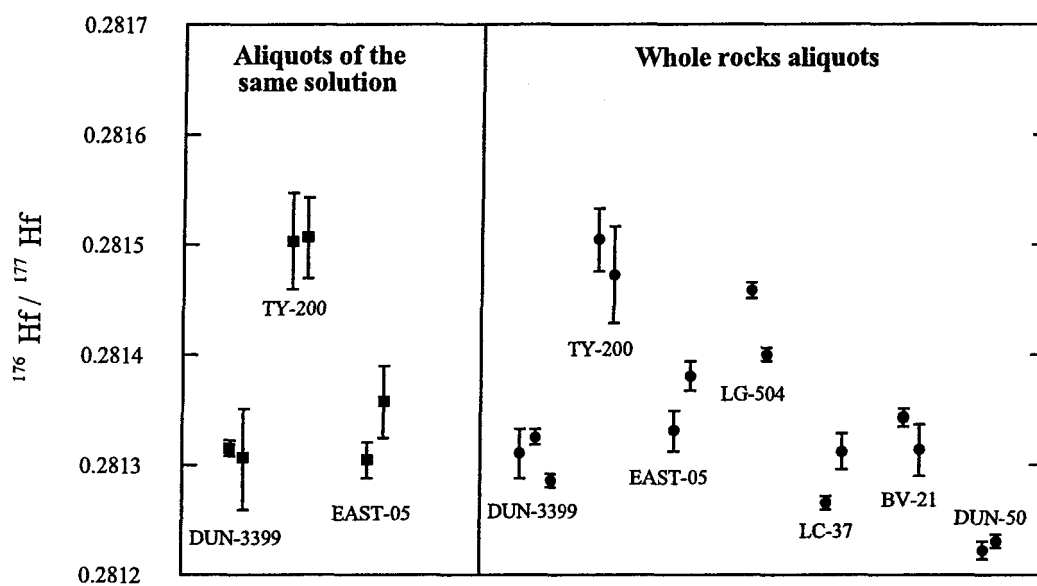


Figure 3. Diagram illustrating the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios obtained for replicate analyses of gneiss and granitoid samples. Left-hand portion = duplicate results obtained for the same whole-rock solutions. Right hand-portion = duplicate results obtained for different solid aliquots of the whole-rock powder. See text for explanations. Error bars are shown at the 2σ level of confidence.

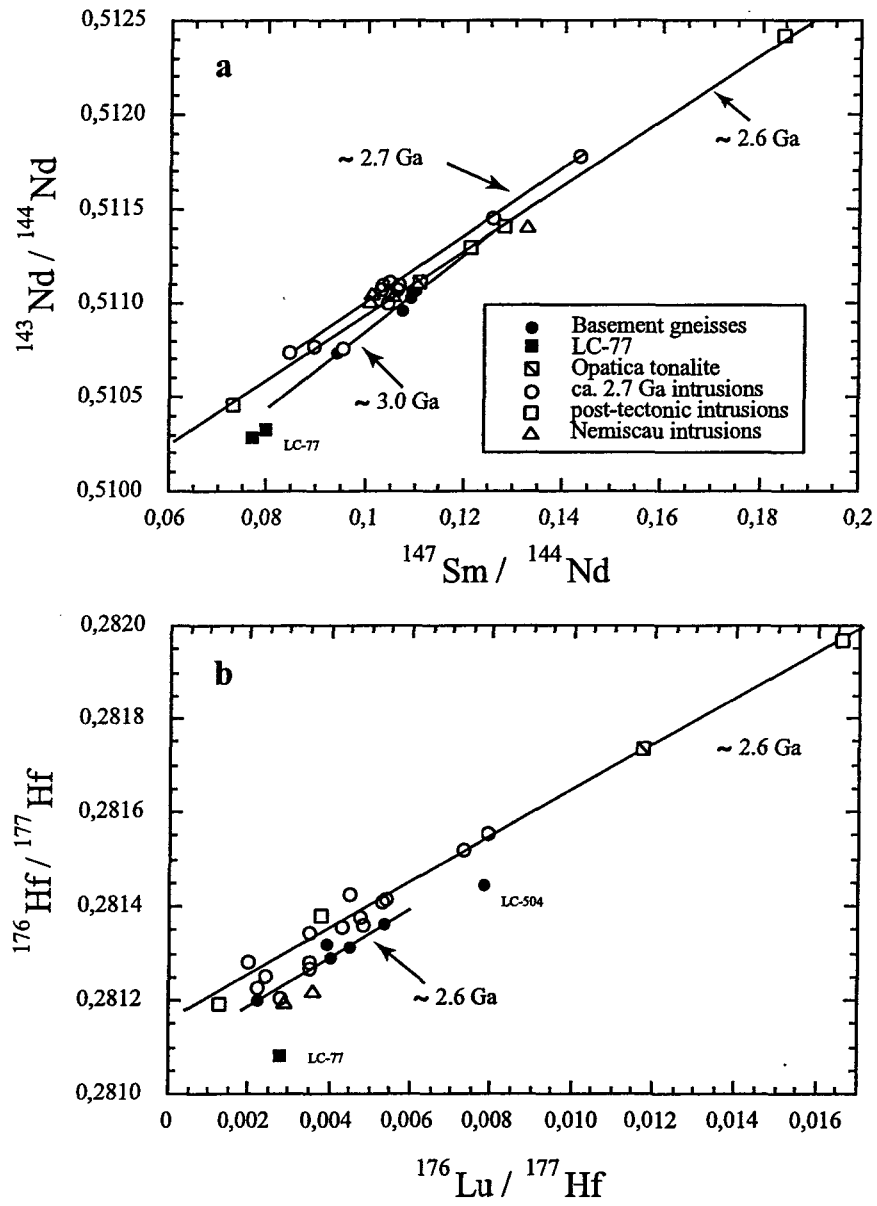


Figure 4. Conventional isochron diagrams showing in a) the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$; and in b) the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios for basement gneisses and granitoid intrusions. See text for explanations.

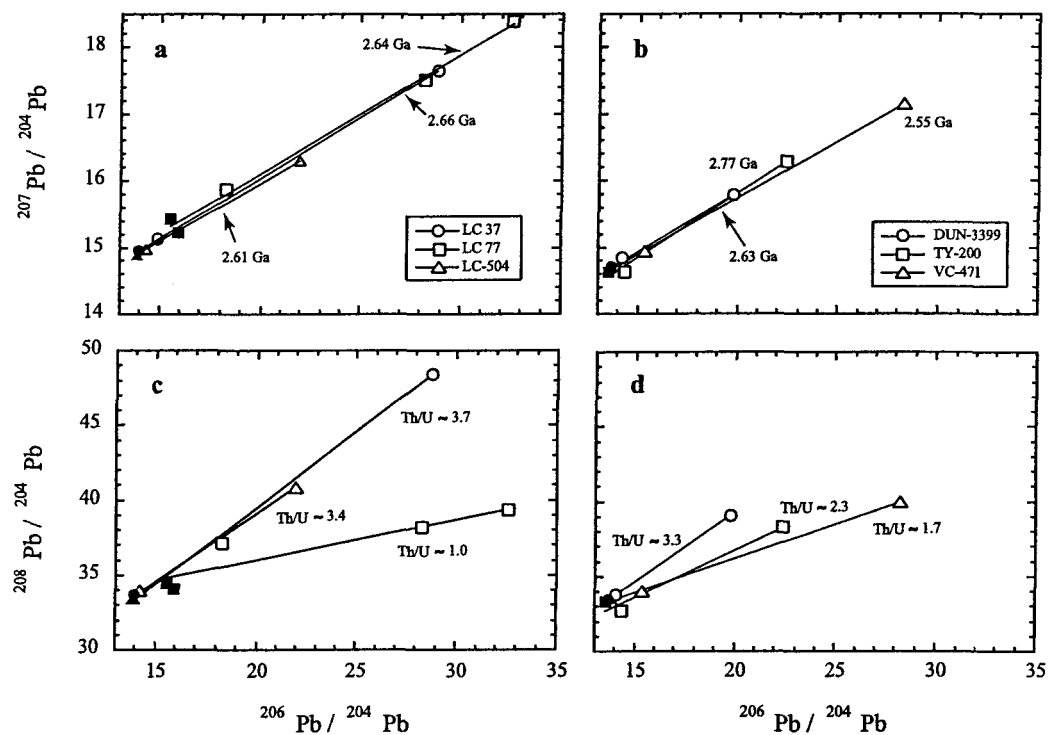


Figure 5. Pb-Pb isotopic signatures of K-feldspars from sample subsets which yielded at least three reliable values for their L1, L2 and R fractions. See text for explanations; a,b) tonalitic gneisses; c,d) granitoid intrusions.

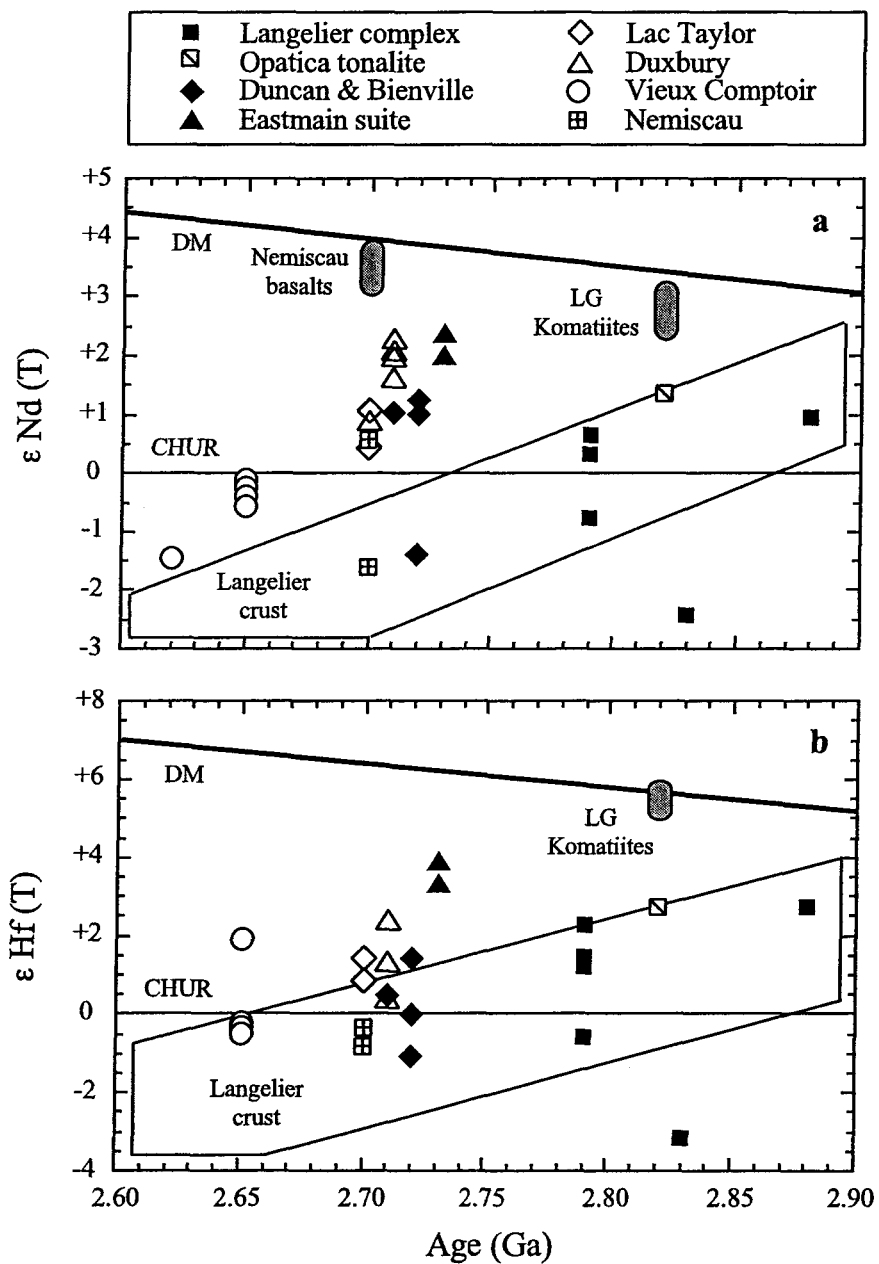


Figure 6. Conventional a) $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ and b) $\epsilon_{\text{Hf}}(T)$ vs. T diagrams for all samples studied herein. DM = Depleted Mantle growth curves calculated following the models of Bennett et al. (1993) and Vervoort and Blichert-Toft (1999). CHUR = Chondritic Uniform Reservoir. Reference: Nemiscou basalts and La Grande komatiites, Isnard (2002).

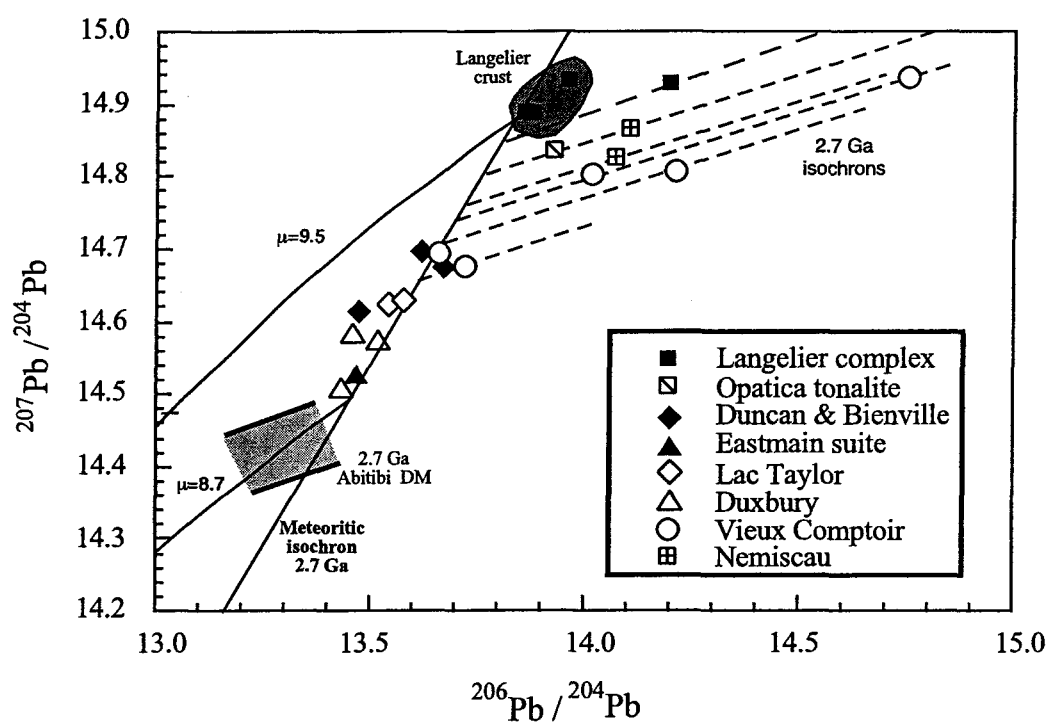


Figure 7. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram summarizing the results obtained for the least radiogenic K-feldspar residue fraction. Single-stage mantle growth curves and meteoritic isochron calculated using 4.46 Ga for the age of the Earth and the initial values of the Canyon Diablo troilite (Tatsumoto et al. 1973). Field for 2.7 Ga Abitibi depleted mantle (DM) after Brévar et al. (1986), Deloule et al. (1989) and Dupré and Arndt (1990).

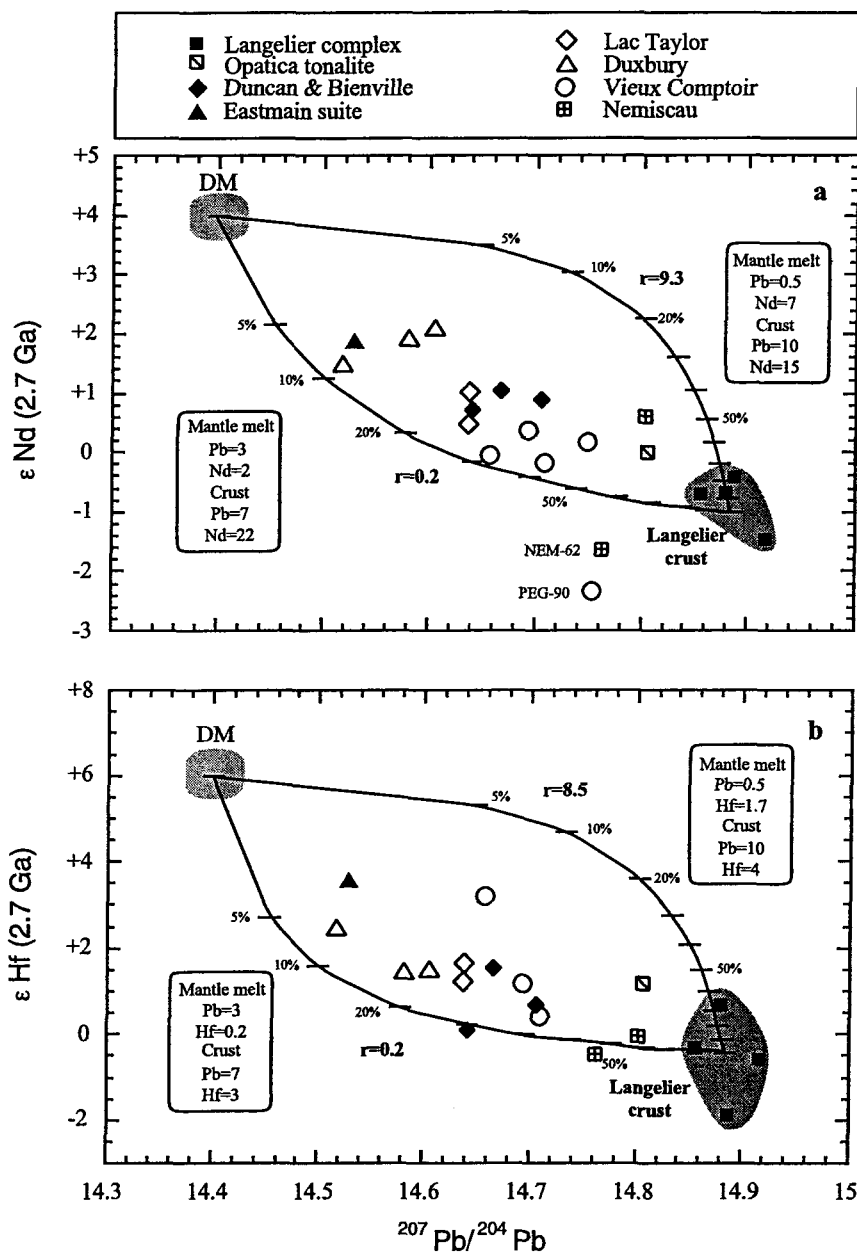


Figure 8. Hyperbolic arrays of binary mixing between Langelier basement gneisses (grey field labeled CRUST) and 2.7 Ga Abitibi depleted mantle (grey field labeled DM) in plots of: a) $\epsilon_{\text{Nd}}(2.7 \text{ Ga})$ and b) $\epsilon_{\text{Hf}}(2.7 \text{ Ga})$ vs. initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. Tick marks along mixing curves indicate the percent proportion of the crustal component. $r = C_{\text{DM}}/C_{\text{CRUST}}$ (e.g. Langmuir et al. 1978) where C is the [Nd, Hf]/[Pb] concentration ratio of the DM and CRUST endmembers. Elemental abundances listed in boxes are in ppm. See text for explanations.

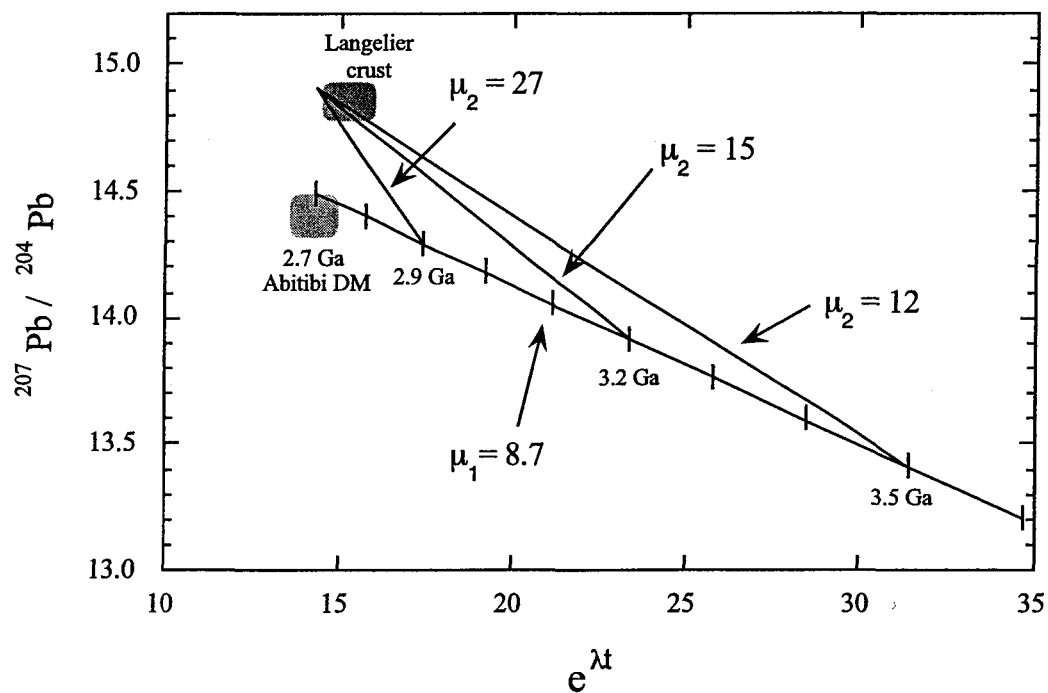


Figure 9. Simple two-stage growth models of the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios with time, plotted as a function of $e^{\lambda t}$ following Albarède and Juteau (1984). λ = decay constant of ^{235}U ; $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$. See text for explanations.

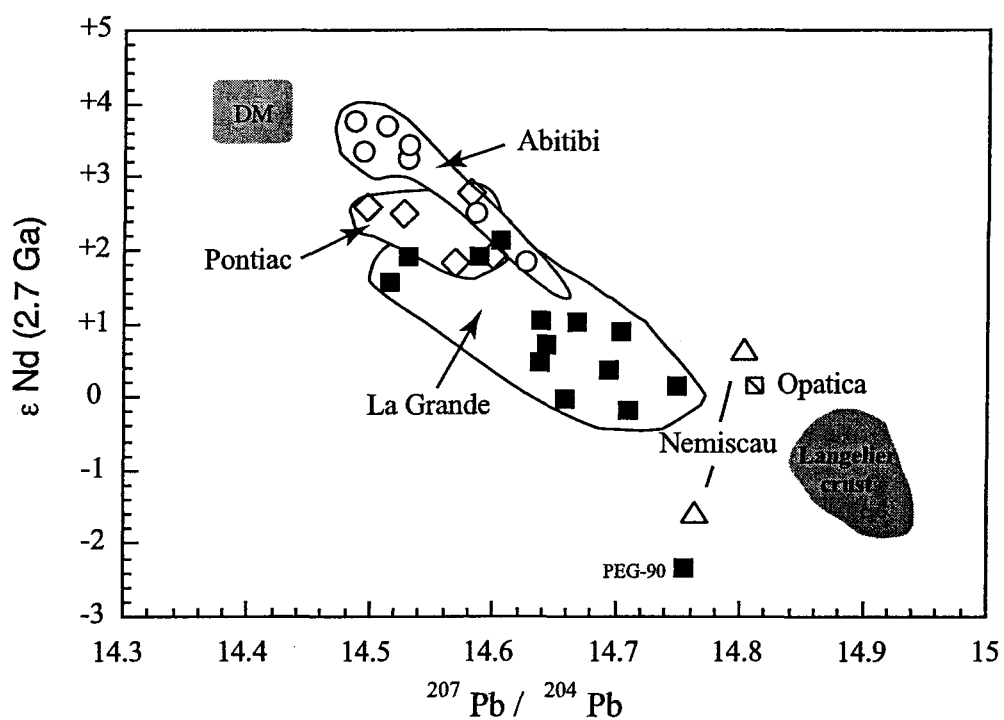


Figure 10. $\epsilon_{\text{Nd}}(2.7\text{Ga})$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram comparing the results obtained in this study (La Grande, Nemiscau and Opatika subprovinces) to those for granitoids from the Abitibi and Pontiac subprovinces. Literature data taken from Carignan et al. (1993) and Bedard and Ludden (1997). 2.8 Ga crust = Langelier complex; DM = 2.7 Abitibi depleted mantle.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2

Les études multi-isotopiques Pb, Nd et Hf des roches tonalitiques à granitiques mises en place au cours des 300 millions d'années de l'histoire plutonique de la sous-province de La Grande ont permis de mettre en évidence plusieurs points majeurs.

1. Le socle tonalitique présent dans la sous-province et daté entre 2.8 et 2.9 Ga présente des signatures isotopiques en Pb, Nd et Hf évoluées qui démontrent que ces roches ne proviennent pas d'un apport juvénile direct du manteau mais requièrent l'existence d'une croûte encore plus ancienne dans la région. L'âge de cette croûte a été estimé à l'aide de modélisation Pb-Pb à au moins 3.2 Ga.
2. La différence isotopique en Nd et Pb entre les plutons syn à post tectoniques au Nord et au Sud de la sous province est directement attribuable au fait que le socle tonalitique daté à 2.8-2.9 Ga est présent uniquement au nord dans le domaine de La Grande alors qu'au sud, dans le domaine de la rivière Eastmain il n'a pas été identifié.
3. Les relations de mélange développés montrent qu'au nord de la sous province au moins 30-50% de la croûte est recyclée à 2.7 Ga. C'est une différence majeure comparativement aux données isotopiques obtenues sur les plutons plus au Sud en Abitibi ou dans la sous province du Pontiac. De plus les plutons clairement post-tectoniques dans la sous province présentent les compositions isotopiques les plus évoluées qui marquent le fait que ces plutons se sont mis en place lors des épisodes de chevauchement et d'épaississement crustal qui ont affectés la région à la fin de l'archéen.

Ces trois conclusions majeures amènent à plusieurs interrogations au sujet de la croissance et du recyclage crustal à la fin de l'archéen.

1. La première conclusion de cette étude, à savoir la présence d'un composant crustal plus ancien dans la province du Supérieur, est particulièrement intéressante. Les travaux menés au cours des trois dernières années par le Ministère des Ressources Naturelles du Québec au Nord de la province du Supérieur dans le bloc de Minto montrent des indices d'évènements crustaux très anciens (3.8 Ga, David pers. commun.). Les signatures isotopiques en Pb du Complexe de Langelier seraient-elles les indices d'évènements crustaux aussi anciens? Le modèle d'extraction crustale du complexe de Langelier ne permet en tout cas ni de le nier, ni de l'affirmer. On s'aperçoit tout de suite que les âges modèles en Hf et Nd ne permettent pas de lancer très loin la réflexion sur l'âge d'extraction, en effet on est toujours devant le problème de la possibilité d'un changement des rapports Sm/Nd et/ou Lu/Hf en réponse aux conditions de métamorphisme. Si la bonne concordance des signatures isotopiques Nd et Hf dans les gneiss tonalitiques du complexe de Langelier peuvent être un argument contre une non perturbation des deux systématiques, il ne faut peut-être pas tirer des conclusions trop hâtives. En effet les nouveaux travaux qui viennent d'être publiés sur une redéfinition de la constante de décroissance radioactive du ^{176}Lu posent la question de la signature isotopique en Hf de l'ensemble des roches plutoniques de la sous province de La Grande. Si on adopte en effet la nouvelle valeur de la constante définie par Bizzaro et al. (pers. Communication) de $1.98 \cdot 10^{-11}$, les

compositions isotopiques des plutons sont de $4\epsilon_{\text{Hf}}$ supérieures à celles calculées avec la constante de Scherer et al. (2001). Ce qui seraient moins en accord avec les signatures en Nd et en Pb. De nouvelles discussions pourraient être engagées à ce sujet et de nouvelles données sur des plutons bien contraints en Nd et Pb d'Abitibi pourrait nous en apprendre sans doute plus.

2. Dans cette étude nous avons considéré le composant crustal (complexe de Langelier) comme unique dans nos interprétations ce qui n'entraîne pas obligatoirement une négation de l'existence de tout autre composant crustal. Dans la figure 8 du chapitre 2 si les relations de mélange ont été réduites à 2 composants, c'est pour rendre une quantification possible. L'approche reste néanmoins très justifiable puisqu'elle se base sur les éléments géologiques que l'on connaît dans la région et elle laisse la porte ouverte à une autre interprétation future si d'autres éléments s'y rajoutaient. Une étude similaire a été menée par Henry et al. (1998) dans la province ouest du Supérieur dans les sous-provinces Wawa, Quetico et Wabigoon. Ils s'étaient plus attachés, en complément de l'étude Pb-Nd des roches plutoniques mises en place, à une caractérisation isotopique des formations sédimentaires présentes pour mieux contraindre les réservoirs sédimentaires impliqués lors du recyclage crustal. Néanmoins les deux études s'accordent entre elles sur le fait qu'il faille considérer le recyclage crustal comme un processus majeur dans la formation de la croûte à la fin de l'archéen.
3. Les diagrammes de mélange proposés dans ce travail posent aussi la question du choix du composant mantellique et de son caractère appauvri. La discussion sera

abordée en détail dans le troisième chapitre de cette thèse où nous discuterons de tous les tenants et aboutissants de ce choix.

4. La figure 10, compilation des données isotopiques en Pb et Nd sur des roches plutoniques de la province Est du Supérieur, illustre les différences isotopiques majeures qui existent entre les différentes sous-provinces. Cette figure pose inévitablement la question des mécanismes de croissance crustale et/ou de recyclage crustal. Aujourd'hui il est généralement admis que la grande majorité du recyclage crustal se fait au niveau des zones de subduction et des marges continentales actives. Le modèle tectonique le plus généralement adopté pour expliquer l'évolution géologique de la province Est du Supérieur est l'accrétion de domaines océaniques juvéniles au Sud sur des terrains plus anciens au Nord où une croûte continentale ancienne existe (Kimura et al. 1993; Calvert et al. 1995; Calvert and Ludden 1999). Nos données s'accordent très bien avec ce type de modèle dans la mesure où l'on observe une évolution des compositions isotopiques du Sud vers le Nord, avec des compositions juvéniles en Abitibi, proches des compositions du manteau appauvri et des compositions évoluées plus au Nord dans la sous-province de La Grande. Une des questions qui dans ce modèle se pose inévitablement est la présence d'indices géochimiques de processus de subduction si ceux-ci existent à la fin de l'archéen. Les compositions isotopiques et géochimiques des granitoïdes des sous-provinces étudiées s'accordent très bien aux caractéristiques géochimiques des magmas calco-alcalins que l'on retrouve aujourd'hui au niveau des marges continentales actives. Nous étudierons dans le chapitre suivant plus en détail les caractéristiques géochimiques des séquences volcaniques et des basaltes présents au sein des

'greenstone belts'. Wyman et Kerrich (2002) dans un modèle plus récent proposent une intime interaction, pour expliquer la formation et la stabilisation de la croûte à la fin de l'archéen, entre des processus de type subduction (présence d'arcs volcaniques) et des processus impliquant des panaches mantelliques. Ce modèle permet plus ou moins de réconcilier les évidences de panaches mantellique à l'origine des magmas komatiitiques au coeur des 'greenstone belts' (Desrochers et al. 1993, Fan et Kerrich 2002) sans renier les évidences claires de processus de subduction. Ils replacent le débat sur la question de la quantification de la croissance verticale versus la croissance horizontale de la croûte à l'archéen, débat qui est d'ailleurs aussi en vigueur à l'actuel (Albarède 1998). Les données isotopiques sur les granites ne confirment ou n'infirmement pas ce type de modèle Les évidences ou non de panaches mantelliques au sein des séquences volcaniques de la province de la Grande seront discutées plus en détail au chapitre 3. Finalement nos données se replacent aussi très bien dans un modèle qui envisagerait la formation des granites par fusion partielle de séquences mafiques juvéniles, mises en place au travers d'une croûte continentale déjà existante, lors de l'épaississement crustal qui a affecté la région à la fin de l'archéen.

Ces différentes observations montrent que si les études isotopiques sur les roches plutoniques mises en place au coeur de la sous province de La Grande ouvrent des premières pistes de réflexion, elles nécessitent pour aller plus loin de s'intéresser aux signatures isotopiques des séquences volcaniques présentes dans la sous province pour

avoir de meilleures contraintes sur les compositions isotopiques du (ou des) réservoir(s) mantellique(s) présents. C'est le travail qui sera développé au chapitre 3.

Références

- Albarède F. (1998) The growth of continental crust. In *Continents and their mantle roots* (eds A. Vauchez and R.O. Meissner). *Tectonophysics* **296**, 1-14.
- Calvert A.J. and Ludden J.N. (1999) Archean tectonic assembly in the southeastern Superior province of Canada. *Tectonics* **18**, 412-429.
- Calvert A.J., Sawyer E.W., Davis W.J. and Ludden J.N. (1995) Archean subduction inferred from seismic images of a mantle suture in the Superior Province. *Nature* **375**, 670-674.
- Desrochers J.P., Hubert C., Ludden J.N. and Pilote P. (1993) Accretion of Archean oceanic plateau fragments in the Abitibi greenstone belt, Canada. *Geology* **21**, 451-454.
- Henry P., Stevenson R.K. and Gariépy C. (1998) Late archean mantle composition and crustal growth in the western Superior Province of Canada: Neodymium and lead isotopic evidence from the Wawa, Quetico, and Wabigoon subprovinces *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 143-157.
- Kerrick R. and Xie Q. (2002) Compositional recycling structure of an Archean super plume: Nb-Th-U-LREE systematics of Archean komatiites and basalts revisited. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 476-484.

- Kimura A G., Ludden J.N., Desrochers J.P. and Hori R. (1993) A model of ocean-crust accretion for the Superior province, Canada. *Lithos* **30**, 337-355.
- Scherer E., Münker C. and Mezger K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium clock. *Science* **293**, 683-687.
- Wyman D.A. and Kerrich R. (2002) Formation of Archean continental lithospheric roots: The role of mantle plumes. *Geology* **30**, 543-546.

CHAPITRE 3

Geochemical and Nd-Hf-Pb isotopic evolution of the La Grande greenstone belt, Superior Province, Canada: Implications for late Archean mantle composition and processes

Hélène Isnard, Clément Gariépy and Ross K. Stevenson

GEOTOP-UQAM, C.P. 8888 Succ. Centre-ville, Montréal QC Canada H3C 3P8

3.1. Résumé

Des études isotopiques (Hf-Nd-Pb), couplées à des analyses élémentaires majeurs et traces, ont été réalisées sur trois séquences volcaniques de la sous province de La Grande et sur plusieurs lambeaux de roches mafiques présentes dans la sous province de Nemiscau plus au Sud. La séquence du Lac Guyer, datée à environ 2.8 Ga est constituée majoritairement de basaltes tholeiitiques à komatiitiques associés à des komatiites. Les compositions isotopiques en Hf et Nd des komatiites marquent la présence d'un manteau de type appauvri dans la sous province. La séquence volcanique du Lac Yasinsky est caractérisée par deux cycles volcaniques (2732 et 2705 Ma) mais les basaltes tholeiitiques, majoritaires dans la séquence, semblent associés sur le terrain au cycle volcanique le plus ancien. Les valeurs initiales ϵ_{Nd} et ϵ_{Hf} des basaltes varient de +2 à +3 et de +2.5 à +4 respectivement. Les compositions isotopiques des roches felsiques associées présentent les compositions isotopiques les plus évoluées ($\epsilon_{\text{Nd}} = -0.5$ à +1; $\epsilon_{\text{Hf}} = -1$ à +4) qui marquent l'interaction d'un composant crustal dans leur genèse. La séquence volcanique du domaine de la rivière Eastmain est constituée d'une grande majorité de basaltes tholeiitiques associés minoritairement à des tufs felsiques datés autour de 2705 Ma. Toutes les roches volcaniques felsiques et mafiques possèdent des valeurs ϵ_{Nd} (+2 à +3) et ϵ_{Hf} (+2 à +4) juvéniles. Les trois basaltes échantillonnés dans la sous province de Némiscau plus au Sud marquent une plus large variation en ϵ_{Nd} entre 0 et +4. Les compositions isotopiques des basaltes présents dans toutes les séquences volcaniques marquent l'interaction, estimée à environ 5-10% entre un réservoir de type manteau appauvri, tel que celui défini plus au Sud dans la sous province de l'Abitibi et un composant crustal plus ancien.

3.2. Introduction

A common feature of Archean cratons worldwide is the presence of greenstone belts, elongated features exposing for the most part mafic-ultramafic volcanic series of low metamorphic grade. Geochemical characterization of the mantle sources of Archean volcanic rocks can be hampered by secondary processes such as metamorphism and low-temperature alteration which lead to the remobilization of both major and trace elements. Even the least soluble elements such as the rare earth elements (REE) and the high field strength elements (HFSE) may be remobilized during low-grade metamorphism and alteration (Tourpin et al. 1991; Lecuyer et al. 1994; Lahaye et al. 1995; Blichert-Toft et al. 1999; Vervoort and Blichert-Toft, 1999). Crustal contamination, related to either mantle magma interaction with an older crust or to the subduction of detrital sediments, also has to be considered. The crustal contamination process is not easily identified because a given assemblage of greenstone volcanic rocks may have formed in: i) an oceanic environment, a case where magma-crust compositional differences are minimal; or ii) a felsic crust environment too young to have built-up significant isotopic differences between the crust and mantle reservoirs, owing to the long half-lives of the isotopic tracers required to characterize Archean terranes. Finally, evidence of mantle evolution processes and crustal accretion regimes in the Archean is often too vague to make craton-scale generalizations.

Despite these difficulties, combined geological, geochemical and isotopic studies have identified supracrustal rock series with geochemical characteristics very similar to those occurring in present-day tectonic environments. These include: i) amalgamated island-arcs (Langford and Morin, 1976; Condie, 1986); ii) back-arc basins (Tarney et al. 1976; Condie, 1986); iii) or collapsed continental rifts (Goodwin, 1981; Henderson, 1981). More recently, a number of Archean greenstone belts have been interpreted to represent oceanic plateaus

(Desrochers et al. 1993; Puchel et al. 1998; Tomlinson et al. 1998; Polat et al. 1999). Geochemical and isotopic data, as well as the common occurrence of komatiites in the greenstone belts, have also been taken as evidence for the presence of hot mantle plumes in the Archean (Campbell et al. 1989; Storey et al. 1991; Bickle, 1993; Abbott, 1996; Wyman and Kerrich, 2002).

Our present understanding of the tectonic assembly of the eastern Superior Province has been largely influenced by the abundant geochemical, geochronological, geophysical and isotopic databases available for the Pontiac, Abitibi and Opatika subprovinces, all located in the southern portion of the craton (Fig. 1). The main reasons are the very low metamorphic-grade of the volcanic and intrusive sequences (frequently sub-greenschists), the mining activities offering sub-surface access and the LITHOPROBE program which gathered extensive potential field and seismic data in that region (Calvert and Ludden, 1999; Rondenay et al. 2000 for reviews). Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb isotopic studies all point to the presence of a depleted mantle reservoir beneath the Abitibi subprovince (Dupré et al. 1984; Gariépy and Allègre, 1985; Machado et al. 1986; Deloule et al. 1989; Corfu and Noble 1992; Carignan et al. 1993; Vervoort et al. 1994; Blichert-Toft and Arndt, 1999). Nevertheless, the potential presence of an undepleted and/or enriched mantle component cannot not be ruled out based on the isotopic signatures of carbonatite intrusions (Bell and Blenkinsop 1987; Tilton and Bell 1994; Tilton and Kwon 1990) and the recent discovery of numerous kimberlite pipes, although mostly occurring in the northern part of the craton.

In this paper, we report geochemical and Nd-Hf-Pb isotopic data from three greenstone sequences in the La Grande subprovince of the Superior craton (Fig. 1) which were metamorphosed between greenschist and upper-amphibolite facies (Skulski, 1985; St. Seymour and Francis, 1988). Comparisons are also made with the geochemical characteristics and the Nd isotope systematics of basaltic rafts present in the Nemiscau

subprovince. In order to assess chemical change in magma composition related to crustal contamination, metamorphism or low-temperature alteration, we combine major and trace element data, as well as Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb isotopic signatures. This approach provides new insights concerning the tectonic setting of the greenstone series, the mantle components involved in the generation of the La Grande volcanics and the evolution of the crust-mantle system during the late Archean.

3.3. Geological setting

The La Grande subprovince of the Superior craton is a ~350 km long greenstone belt located on the eastern coast of Hudson Bay (Fig. 1). It consists of three volcanic belts, running in an east-west direction (Card, 1990), intermingled with older tonalitic basement gneisses and massively intruded by syn- to post-tectonic granitoid plutons (Gauthier et al. 1997; Isnard and Gariépy, submitted). The La Grande belt is bracketed to the north by the Bienville subprovince (Fig. 2), dominantly made of granitoid intrusives and, to the south, by the Nemiscau subprovince which is composed mainly of detrital metasedimentary units presumably derived from the north (Isnard and Gariépy, submitted).

3.3.1. *La Grande Domain Volcanics*

The Lac Guyer Segment (LGS), located in the northeastern part of the subprovince (Fig. 1), consists of a largely volcanic sequence overlying a tonalitic basement suite dated at 2881 ± 2 Ma (St. Seymour and Francis, 1988; Parent, 1998). The supracrustal sequence successively includes massive and pillowed basalts, intermediate to felsic tuffs, iron formations, rhyodacitic pyroclastics and volcanically-derived sedimentary rocks. Interbedded

mafic and felsic volcanics are frequently found, possibly suggesting the involvement of distinct magma sources. A rhyolitic flow from the LGS yielded a U-Pb zircon age of 2820 ± 1 Ma (J. Goutier, private communication). This volcano-sedimentary sequence is overlain by a second volcanic assemblage consisting of peridotitic and pyroxenitic komatiites, and basalts (St Seymour et al. 1983). A gabbro plug intrudes the volcanic piles and numerous gabbroic to ultramafic sills occur within the entire succession.

In the northwestern part of the subprovince (Fig. 1), the Yasinsky (YAS) volcano-sedimentary sequence overlies the Langelier basement complex which is made of tonalitic and dioritic gneisses that yielded U-Pb formation ages of 2794 ± 2 and 2788 ± 4 Ma (David, 1996). The YAS sequence consists of volcanoclastics and sediments overlain by large volume of submarine basalts with minor basaltic andesites. Ultramafic lopoliths are present in this region and were interpreted as representing residual magmatic chambers to the basaltic lava plains (Rivard, 1985). Coarse clastic sediments, banded iron formations and late-stage basaltic andesites overlie the volcanics. The presence of sedimentary and granitic xenoliths in the volcanic rocks, and the granitoid provenance of the basin-filling sediments, show that the YAS supracrustal pile formed in a continental crust environment. Two distinct volcanic cycles were recognized: a rhyolite to the north of Menarik Lake yielded a zircon U-Pb age of 2732 ± 7 Ma (David and Parent, 1997), whereas a felsic tuff located further north and dated at 2704 ± 5 Ma (David, 1996) indicates the presence of a younger volcanic event.

3.3.2. *Eastmain River Sequence*

The Eastmain River Sequence (ERS) is the southernmost volcanic suite of the subprovince, lying between the Nemiscau subprovince to the south and the Opinaca subprovince to the east and north (Fig. 1). This basaltic sequence is intruded by tonalitic

rocks dated at 2728 ± 4 Ma (Parent, 1998) and may thus be contemporaneous with the older volcanic cycle identified in the YAS sequence. The ERS basalts are discordantly overlain by a sedimentary assemblage comprising polymict conglomerates, arkoses and pelites that are in regional continuity with the top portion of the YAS stratigraphic sequence. Numerous felsic volcanics and volcanoclastics are interbedded with the arkoses and conglomerates. A rhyolitic tuff from within this sedimentary unit was dated at 2705 ± 3 Ma (Parent, 1998). It thus correlates in time with the younger volcanic cycle of the YAS sequence.

3.3.3. Nemiscau Subprovince Volcanics

Allochthonous, kilometer-size rafts of mafic volcanic rocks overlie the metasediments of the Nemiscau subprovince. Precise U-Pb data constraining their actual formation age are not available and their exact tectonic origin, although presumed to be the product of southward thrusting of La Grande volcanic assemblages, is at present unconstrained.

3.3.4. Deformation and Metamorphism

All the studied volcanic sequences record at least two phases of deformation and metamorphism that progressed from greenschist to upper amphibolite facies. The older phase of metamorphism is related to regional deformation and tectonic juxtaposition, whereas the younger one is likely related to the massive intrusion of late- to post-tectonic granitoid plutons which occurred between ca. 2.70 and 2.62 Ga (David and Parent, 1997; Parent, 1998).

3.4. Age relationships and analytical techniques

Sample locations for the three different volcanic sequences are shown on Fig. 1. Their age relationships were derived from zircon U-Pb data obtained on rocks from felsic units (David, 1996; David and Parent, 1997; Parent, 1998), from geological correlations of the dated samples and from interpolations based on field relationships.

Major element concentrations were determined by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry using a Philips PW2400 instrument at McGill University, Montréal, with a reproducibility better than $\pm 1\%$. Trace element abundances were determined by ICP-MS at the Memorial University of Newfoundland following the procedure of Longerich et al. (1990). Detection limits, precision and accuracy of this analytical method were reported by Jenner et al. (1990).

Sm-Nd and Lu-Hf isotopic analyses were carried out on whole-rock powders obtained by crushing in an agate-lined shatter-box. For Sm-Nd analysis, between ~ 0.1 to 0.5 g of powders was weighed out in a teflon high-pressure vessel, then mixed with a ^{149}Sm - ^{150}Nd tracer solution and HF+HNO₃ acids. Chemical elemental separation followed procedures modified after Richard et al. (1976). Sm and Nd were analysed by static and dynamic multi-collector mode, respectively, on a VG Sector 54 mass spectrometer at GEOTOP. During the course of this study, the La Jolla Nd standard yielded a $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.511849 ± 12 (2σ ; 20 analyses); total procedural blanks for Sm and Nd were less than 50 pg and negligible in all cases. For Lu-Hf isotopic determinations, typically ~ 0.2 to 0.4 g of a separate powder aliquot was digested in a teflon high-pressure vessel in concentrated HF:HNO₃:HClO₄ (3:1:0.5) to which solutions of ^{180}Hf and ^{176}Lu spikes were added. The mixtures were reacted in an oven at 150°C for 1 week. Chemical separation

followed the procedure described by Blichert-Toft et al. (1997) and Blichert-Toft and Arndt (1999). Total procedural blanks were <120 pg for Hf and <20 pg for Lu. The measurements of Lu and Hf isotopes were carried out using a magnetic sector, multi-collector ICP-MS instrument (IsoProbe from Micromass) operated in “solution mode” with an Aridus nebulizer system. Isotopic abundances were systematically monitored for potential W and Yb interferences at masses 180 and 176 and corrected for, if any, using signal intensities recorded for ^{182}W , ^{175}Lu and ^{173}Yb . Actual Hf isotopic compositions, in the case of spiked samples, were derived iteratively by solving a non-linear equation combining the exponential fractionation law and the spike-sample mixture ratio. The mass fractionation factor correction for Lu isotopic composition was obtained externally, using replicate analyses of an Yb standard and following the procedure outlined in Blichert-Toft et al. (1997). In the course of this study, replicate analyses of the JMC 475 Hf salt yielded a mean $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282156 ± 18 (2σ ; $n=21$)

Pb isotopic compositions were determined on K-feldspar separates from three felsic rocks of the YAS sequence. The laboratory treatments and data reduction followed exactly the procedures outlined in Isnard and Gariépy (submitted) to which the reader is referred. Isotopic analyses were done using a VG sector thermal ionisation mass spectrometer, operated in peak-jumping mode, with the Re-filament and silica gel+phosphoric acid loading technique. Replicate analyses of the NIST SRM-981 standard yielded a reproducibility of $\pm 0.1\% \text{ amu}^{-1}$ (2σ) for filament loads ranging from 10-100 ng. Total procedural blanks were smaller than 50 pg and negligible in all cases.

3.4.1. Lu-Hf Isotopic Reproducibility

There are three broad questions concerning the reproducibility of Lu-Hf isotopic measurements obtained by ICP-MC-MS: i) instrumental stability through time; ii) sample homogeneity; and iii) reproducibility of the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios essential for the calculation of representative ϵ_{Hf} values. Figure 2 and Table 2 show how these questions were addressed. Firstly, aliquots of the very same whole-rock solutions ($n=4$) were analysed separately on the IsoProbe instrument over a period of several months. The results, shown in Fig. 2a with their individual 2σ error bars, are entirely reproducible in all cases. Secondly, aliquots of the whole-rock powders ($n=7$) were processed separately through chemical preparation and mass spectrometric analysis. Figure 2b shows that in three cases (ERS-15, YAS-7 and LGS-5) the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios are not entirely reproduced within their internal error bars. This is attributed to slight sample inhomogeneity, especially since the inter-aliquot differences are much smaller than the inter-sample ones. The $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of these three samples were also duplicated (Table 2). In the worst case (YAS-7), the calculated $\epsilon_{\text{Hf}(T)}$ values differ by 1.1 unit and, in the best case (LGS-5), they are within 0.4 unit of one another.

3.5. Results

3.5.1. Major and Trace Elements Reproducibility

The La Grande and Nemiscau volcanic rocks are relatively well preserved, nevertheless they have undergone submarine hydrothermal alteration, polyphase deformation and greenschist to amphibolite facies metamorphism. Only the freshest samples, based on

petrographic observations, were selected for geochemical analyses. Major and trace element abundances are listed in Table 1. The selected samples yielded loss on ignition (LOI) values < 2 wt. %, except for a basalt (YAS-8) and a felsic tuff (YAS-12).

Table 1 also compares the trace abundances of Zr, Nd, Sm, Lu and Hf as determined by XRF, conventional ICP-MS or isotope dilution (ID) mass spectrometry. There is good agreement between the Nd, Sm and Lu concentrations as determined by ICP-MS and ID techniques. In contrast, Hf abundances determined by ICP-MS are always lower, and not correlated, with those obtained by ID ICP-MS. Similarly, the Zr abundances determined by ICP-MS are always much lower (but for sample NEM-23; Table 1) than those obtained by XRF. Figure 3 is an example of the differences observed for basalt sample ERS-15. The significant differences could either result from imperfect dissolution of Hf and Zr-bearing phases (notably zircon) or from the precipitation of Hf and Zr as fluoride salts (barely soluble in HCl-HNO₃ mixtures without the presence of HClO₄ during sample preparation for ICP-MS analysis. Given that most studied samples are komatiitic basalts and basalts containing no zircon mineral, the observed differences are attributed to Zr and Hf precipitation during ICP-MS sample preparation. Consequently, we use the Zr and Hf abundances as determined by XRF and ID techniques, respectively.

3.5.1.1. The Lac Guyer Sequence

The Lac Guyer sequence consists of peridotitic and pyroxenitic komatiites that are overlain by tholeiitic to komatiitic basalts (St. Seymour, 1982; St. Seymour et al. 1983). The basalts are characterized by 47-51 wt. % SiO₂, 8-18 % MgO, 11-13 % Fe₂O₃ and 8-15 % Al₂O₃. They have slightly depleted LREE patterns with (La/Sm)_n=0.6-0.8 and almost flat HREE profiles with (Gd/Yb)_n=0.9-1.3 (Fig. 4a). The komatiites, studied by St. Seymour et

al. (1983) typically are Al-undepleted komatiites (Arndt, 1994) with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratios of 16 to 17, and unfractionated HREE profiles.

3.5.1.2. Lac Yasinski sequence

The basalts present in the Lac Yasinski sequence are tholeiitic (Jensen's classification, 1976), with 47-50 wt.% SiO_2 , 5-9 % MgO , 12-19 % Fe_2O_3 and 13-16 % Al_2O_3 . They have flat to slightly depleted LREE profiles with $(\text{La}/\text{Sm})_n=0.6-0.9$ and slightly fractionated HREE patterns with $(\text{Gd}/\text{Yb})_n=1.0-1.3$ (Fig. 4a). These results are in agreement with previous studies done on the Lac Yasinsky sequence by Rivard (1985) and St Seymour et al. (1988). Minor associated rhyolites and rhyolitic tuffs have a calc-alkaline affinity when using a conventional AFM diagram. However, this may be an artifact related to post-crystallization alteration/metamorphism as exemplified by sample YAS-12 (Table 1) having an unusually high Al_2O_3 content > 26 wt. %, as well as generally high K_2O contents (2-5 %). Their geodynamic context and relationships with the basalts will be discussed below in the light of the isotopic results.

3.5.1.3. The Eastmain River sequence

The basalts present in the Eastmain River sequence are also tholeiitic (Jensen's classification, 1976), with 49-55 wt. % SiO_2 , 4-8 % MgO , 8-16 % Fe_2O_3 and 13-17 % Al_2O_3 . They have flat to slightly depleted LREE profiles with $(\text{La}/\text{Sm})_n=0.6-0.9$ and slightly fractionated HREE patterns with $(\text{Gd}/\text{Yb})_n=1.0-1.3$ (Fig. 4a). Minor associated felsic tuffs also have a calc-alkaline affinity based on AFM relationships.

3.5.1.4. The Nemiscau basalts

Three studied samples from the Nemiscau subprovince are tholeiitic to komatiitic basalts with 49-53 wt.% SiO₂, 4-17 % MgO, 9-12 % Fe₂O₃ and 10-19 % Al₂O₃. NEM-21 is characterized by a slightly depleted LREE profile with (La/Sm)_n = 0.7 and slightly fractionated HREE (Gd/Yb)_n=1.4. In contrast, sample NEM-23 has a slightly enriched LREE profile (La/Sm)_n=1.4, slightly depleted HREE (Ga/Yb)_N=0.8 abundance, and a pronounced negative Nb anomaly (fig 4b). These features are suggestive of crustal contamination.

3.5.2. Isotopic results

The Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results are listed in Table 2 and shown on conventional isochron diagrams (Figs. 5 and 6), except for the three volcanic rocks of the Nemiscau subprovince which cannot be considered as petrogenetically related.

The three komatiitic basalts and two komatiites from the Lac Guyer sequence yielded a wide range of ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf values (in the range of 0.159-0.242 and 0.021-0.035, respectively). They define an apparent Sm-Nd isochron age of 2751±75 Ma (Fig. 5a) with a MSWD value of 0.8 indicating that all results are, within their analytical error bars, concordant with the isochron. This age overlaps the U-Pb zircon age of 2820±1 Ma obtained for a felsic component of the Lac Guyer sequence (Goutier, private communication). In contrast, the samples are not well correlated with respect to their Lu-Hf systematics (MSWD = 8.6; Fig. 6a).

From field relationships, the basalts of the Lac Yasinsky sequence appear to be associated with the oldest volcanic cycle of the Lac Guyer sequence; thus Figs. 5b and 6b

include the results obtained for all of the mafic rocks and the 2732 ± 6 Ma rhyolite (YAS-10). The data define a Sm-Nd isochron (MSWD = 0.12) but the age is significantly older (2917 ± 56 Ma) than that obtained on the rhyolite (Fig 5b). This likely indicates that the rocks are not all petrogenetically related i.e. that they did not form with the same initial Nd isotopic composition, or that they were perturbed following crystallization. As was the case above, the Lu-Hf systematics yielded a poorly defined isochron (MSWD = 7.2).

Five basalts and two felsic volcanic rocks from the Eastmain River sequence define apparent Sm-Nd and Lu-Hf isochron ages of 2696 ± 34 Ma and 2712 ± 65 Ma, respectively (Figs. 5c and 6c). In both cases, the apparent ages are consistent with the 2705 ± 3 Ma U-Pb zircon age determined for the felsic rocks; this may indicate that the Sm-Nd and Lu-Hf systematics in these magmas were not strongly perturbed by contamination and/or post-crystallization re-equilibration processes.

Pb isotopic results were obtained from K-feldspar mineral separates present in three rhyolitic tuffs from the Lac Yasinski sequence. These results are listed in Table 3 and illustrated in conventional $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Fig. 7a) and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams (Fig 7b) diagrams. It is unlikely that these K-feldspar are genuine magmatic products since they are only present in the felsic rocks of the Lac Yasinski sequence, where there is evidence (Table 1; Figs. 5b) for severe post-crystallization modifications and alkali remobilisation. In all cases, the leachate-residue experiments yielded accurate ages for the Pb-Pb isotopic compositions for the L1 and L2 fractions that were more radiogenic than their corresponding residues. Sample YAS-10, where seven L-R determinations are available, yielded a Pb-Pb age of $2.75\text{--}0.16$ Ga with a MSWD value of 25 (Fig. 7a). This is comparable to the U-Pb zircon age ($2.732\text{--}0.006$ Ga) determined for this rhyolite. In the case of the two other samples, the spread of Pb isotopic compositions was not

sufficient to obtain statistically significant age information. The calculated $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios (at $T=2.7$ Ga) of the three samples range from 1.7 to 3.7 (Fig. 7b). These values are similar to those found in K-feldspar from unmetamorphosed intrusions of the Abitibi subprovince (Carignan et al. 1993). However, the radiogenic Pb isotopic compositions for two of the residue fractions (YAS-10 and YAS-12), suggest that the post-crystallisation component was not completely eliminated by the leaching procedure. Thus, the residue data can only be considered as maximum estimates of the actual initial isotopic compositions of the K-feldspar separates (Gariépy and Allègre, 1985).

3.5.2.1 Initial isotopic compositions

Figures 8a and 8b respectively illustrate the $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ signatures calculated for all of the studied samples. The two model DM growth curves straddle, at *ca.* 2.7 Ga, the ϵNd and ϵHf values reported for mafic and ultramafic lavas of the Abitibi subprovince (Cattell et al. 1984; Dupré et al. 1984; Walker et al. 1988; Vervoort et al. 1994; Blichert-Toft and Arndt 1999; and Vervoort and Blichert-Toft 1999).

Three komatiitic basalts and two komatiites from the Lac Guyer sequence yield relatively homogeneous initial Nd isotopic compositions between +2.2 and +3.3. The Hf isotopic compositions of these samples have a range of ϵHf values varying from +2.3 to +5.8. The values for komatiites are consistent with data reported by Blichert-Toft and Arndt (1999) for Archean komatiite flows (i.e. +4 to +7 at 2.7 Ga) of the Superior Province and are consistent with the presence of a depleted mantle being tapped by the volcanic activity in the northeastern Superior craton.

Results from the Lac Yasinsky sequence are quite different. Three basalts yielded initial $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ values between +1.9 and +2.5, and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values between +2.6 and +4.0. These values are, in all cases, significantly lower than those inferred for the depleted mantle. The felsic rock samples analysed yielded more evolved isotopic compositions between 0 and +1.3 for Nd, and between -1.1 and +3.4 for Hf. Their spread of $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ and $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values towards less radiogenic compositions likely indicate some form of crustal contamination taking place in the magma chamber or during magma extrusion.

Both the mafic and felsic volcanic rocks of Eastmain River sequence yielded a cluster of $\epsilon\text{Nd}_{(2.7 \text{ Ga})}$ values between +2.1 and +3.0, and $\epsilon\text{Hf}_{(2.7 \text{ Ga})}$ values between +2.1 and +4.3, suggesting an origin from a source isotopically homogeneous with respect to Nd and Hf isotope systematics.

Finally the three mafic rocks from the Nemiscau subprovince yielded ϵNd values between +0.2 and +4.3. Field relationships clearly indicate that these rocks are allochthonous slivers that were thrust over the La Grande belt from the north. Their range of Nd isotopic compositions indicate that they were not derived from a single, homogeneous provenance; especially in view that sample NEM-23 with CHUR Nd isotope characteristics (LREE enrichment and a pronounced negative Nb anomaly) may well record crustal contamination processes similar in magnitude to those in some of the felsic rocks from the Lac Yasinsky sequence.

3.6. Discussion

3.6.1. Sources of the La Grande Archean basalts

The isotopic signatures of the three volcanic sequences in the La Grande Archean greenstone belt yield new information about the mantle sources under the subprovince. Figure 9 shows the initial isotopic compositions of all studied volcanic rocks as a function of their $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios, respectively.

The mafic and ultramafic volcanics within the three volcanic La Grande sequences display a wide range of their $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (Fig. 9a) and $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (Fig. 9b) ratios, respectively from 0.159 to 0.243, and 0.018 to 0.037. Their ϵNd values straddle, in large part, those determined for similar mafic-ultramafic assemblages of the Abitibi subprovince (field labeled 2.7 Ga Depleted mantle). In comparison, the ϵHf signatures of the basaltic melts generally plot towards slightly lower values (Fig. 9b), except for two komatiites from the Lac Guyer sequence. Two of the Nemiscau basalts have Sm/Nd ratios and ϵNd values comparable to depleted mantle values (Fig. 9a). However, an exception must be made for sample NEM-23 which yielded a low ϵNd value of +0.2 and has a very irregular trace element pattern (Fig. 4b), notably with an enrichment in the LREE and HREE relative to the “middle” REE (Fig. 4a). The results for this sample likely reflect some form of crust-magma interaction.

The isotopic signatures for both Nd and Hf in mafic and ultramafic rocks testify to the presence of a mantle reservoir with a time-integrated history of incompatible element depletion under the La Grande subprovince. The more convincing arguments are that: i) a basalt from the Nemiscau subprovince has an $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{ Ga})}$ value as high as +4; ii) several basalts

and komatiites of the La Grande subprovince have $\epsilon\text{Nd}_{(T)}$ values $\geq +3$; and iii) komatiites of the Lac Guyer sequence have $\epsilon\text{Hf}_{(T)}$ values $\geq +5$.

The felsic rocks within the Eastmain River sequence have initial ϵNd and ϵHf values in the same range as their associated mafic volcanics (Fig. 9). All of these rocks may thus have been derived from the same mantle reservoir. In comparison, the results for the felsic rocks of the Lac Yasinsky sequence are more scattered with ϵNd values between 0 and +1, and ϵHf values between -2 and +2. The role of metamorphism and/or alteration which in addition to crustal contamination, could alter the primary signatures of these lavas must be addressed. We have observed that the felsic rocks from this sequence are the only rocks bearing K-feldspars, for which the Pb-Pb systematics is consistent with a secondary origin. We also pointed out that the Sm-Nd isochron “age” of the Lac Yasinsky sequence is some 200 Ma older than derived from Lu-Hf results and not in agreement with available U-Pb zircon age data. This difference is too large to be ascribed to an underestimation of the ^{176}Lu decay constant and rather points towards secondary elemental migration. In the isochron diagrams of Figs. 5 and 6, the calculated slopes of the regression lines are strongly controlled by the points with the lowest Sm/Nd and Lu/Hf ratios. In felsic rocks, Sm and Nd could be more easily remobilized than Lu-Hf, due to the fact that Hf is preferentially sequestered in zircon, a mineral highly resistant to alteration and/or metamorphism.

The tholeiitic to komatiitic basalts of the Lac Guyer sequence have initial Nd isotopic compositions comparable to those of the “true” komatiites, whereas their Hf isotopic signatures appear to be systematically lower (Fig. 9b). This forms a poorly correlated array in the isochron diagram of Fig. 6a. This observation was previously made in the case of basalt-komatiite sequences from the Barberton greenstone belt (Blichert-Toft and Arndt, 1999). There are two alternative explanations for the more depleted Hf isotopic character of the komatiites. Firstly, the composition of the magmas may change during the course of the

eruptive history, in relation to crustal contamination/assimilation. The effect of such contamination is to decrease the ϵ_{Hf} values whereas Nd isotopes are less sensitive due to relative mass-balance abundances in the magma vs. crust reservoirs. Alternatively, the different magma types may have tapped different portions of a heterogeneous mantle reservoir (for example a plume; Campbell et al. 1989). Choosing herein between these alternatives is difficult at best and would require more extensive major, trace element and isotopic data sets, which would have to include samples that are considerably more altered/metamorphosed.

3.6.2. Comparison with greenstone sequences of the Abitibi belt

Figure 10 compares the Nd isotope systematics of the studied samples to those of classical basalt-komatiite occurrences of the Abitibi greenstone belt using literature data for the Pyke Hill, Alexo, Newton township, Noranda and Matagami localities. There is a fair overlap between the ϵ_{Nd} ($\sim +2$ to $+4$) and Sm/Nd results obtained for the La Grande subprovince and those from the Abitibi belt, except for the Pyke Hill locality which is characterized by singularly elevated $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios. Two samples from the Nemiscou subprovince clearly plot outside the Abitibi fields, one with a very depleted ϵ_{Nd} signature $> +4$, the other being clearly crustally contaminated as discussed above. In addition, when comparisons are made with results obtained on 2.7 Ga carbonatite rocks (Tilton and Bell 1994; not illustrated), the same overlap is observed (ϵ_{Nd} between $+2$ and $+4$).

The database for Hf isotopic compositions determined on mafic and ultramafic rocks from the Abitibi subprovince is restricted to komatiites from two localities (Alexo and Munroe township). These have a more depleted character (ϵ_{Nd} values between $+5$ and $+7$) than the basalts ($+2$ to $+4.5$) from the La Grande subprovince. Recently, Vervoort and Blichert-Toft

(1999) showed that Hf and Nd isotopic compositions of juvenile, mantle-derived rocks from different geographical areas worldwide are correlated along a best-fit array corresponding to $\epsilon_{\text{Hf}} = (1.4) \times (\epsilon_{\text{Nd}}) + 2.1$; this is similar to the collective Hf-Nd correlation array for terrestrial samples, where $\epsilon_{\text{Hf}} = (1.36) \times (\epsilon_{\text{Nd}}) + 3.0$. Similarly, Blichert-Toft and Arndt reported a relation of $\epsilon_{\text{Hf}} = (1.3) \times (\epsilon_{\text{Nd}}) + 1.5$ for komatiite suites. Figure 11 shows in an ϵ_{Nd} versus ϵ_{Hf} diagram the regression lines determined by Vervoort and Blichert-Toft (1999) and Blichert-Toft and Arndt (1999), the results for all studied basalts and komatiites from the La Grande greenstone belt, and the four available results for komatiites in the Abitibi subprovince. The two komatiite samples from the Lac Guyer subprovince conform to the “juvenile rock” and the “komatiite” regressions lines (Fig. 11), thus consistent with the relation observed in modern oceanic lavas. However, all of the basalts from the three La Grande sequences clearly plot below these lines and their ϵ_{Nd} vs. ϵ_{Hf} isotopic signatures are certainly not positively correlated.

In order to better fingerprint the petrogenetic processes involved in the formation of the basalts, Fig. 12 compares the Nd and Hf signatures of the basalts to those of plutonic rocks and basement gneisses from the La Grande subprovince (Isnard and Gariépy, submitted). The Hf and Nd isotopic compositions of the basalts are systematically more depleted than those of the plutonic rocks but, nevertheless do not directly record the composition of the Abitibi mantle. As pointed out above it may be that the mantle tapped by the La Grande basaltic volcanism did not have such a severe depletion in incompatible element. Alternatively they may have been interaction, albeit minimal, with an older continental crust such that it is barely detectable in their trace element characteristics. Indeed the modeling shown on Fig. 12, which uses typical mantle and crustal abundances (Isnard and Gariépy, submitted), shows that between 5-10 % of crustal contamination is sufficient to

explain the basalt data distribution.

3.6.3. Geodynamic implications and crustal growth

One important observation in assessing the tectonic environment in which volcanism took place in the la Grande greenstone belt is the presence of an older basement sequence, formally identified (St-Seymour et al. 1983, Skulski 1985) and dated in the northern part of the subprovince. The komatiitic and tholeiitic basalts of the La Grande greenstone belt have trace element and isotopic signatures comparable with the large majority of komatiitic to tholeiitic basalts from the Abitibi subprovince (Fan et Kerrich 1997, Kerrich et al. 1999a, Kerrich et Xie 2002). Recently, basalt-komatiite associations have been considered to represent fragments of intra-oceanic volcanic plateaus derived from a mantle plume (*e.g.* Desrocher et al. 1993; Puchtel et al. 1998, 2001; Wyman 1999; Kerrich et al. 1999b). Indeed, geochemical and volcanological work on present-day oceanic plateaus suggest that mantle plumes were an important source of heat and magmas that may be responsible for the build-up and/or reworking of Archean crust (Storey et al. 1991, Campbell and Griffiths 1993). In the La Grande subprovince, there is little evidence for the dominant involvement of a mantle plume, a situation which contrasts with that of the Abitibi belt where juvenile magmatic rocks dominate the supracrustal assemblages. This may be due to extensive dismemberment of the upper crust assemblages, with convincing isotopic and field evidence for the tectonic transposition of some of these rocks in the Nemiscou subprovince. On the other hand, this study shows that the Nd and Hf isotopic compositions of basaltic sequences can be easily explained by very small-scale interactions, from a trace element and isotopic viewpoint, between a depleted mantle component similar to that recorded in the Abitibi subprovince, and older crustal remnants present in the northern Superior Province.

Références

- Abbott D.H. (1996) Plumes and hotspots as sources of greenstone belts. *Lithos* **37**, 113-127.
- Arndt N.T. (1994) Archean komatiites. In *Archean crustal evolution* (ed. K.C. Condie).
- Bell K. and Blenkinsop J. (1987) Archean depleted mantle: evidence from Nd and Sr initial isotopic ratios of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 291-298.
- Bennett V.C., Nutman A.P. and McCulloch M.T. (1993) Nd isotopic evidence for transient highly depleted mantle reservoirs in the early history of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 299-317.
- Bickle M. (1993) Plume origin for komatiites. *Nature* **265**, 390-391.
- Blichert-Toft J., Chauvel C. and Albarède F. (1997) Separation of Hf and Lu for high precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 248-260.
- Blichert T.J., Albarede F., Rosing M., Frei R. and Bridgwater D. (1999) The Nd and Hf isotope evolution of the mantle through the Archean; results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3901-3914.
- Blichert-Toft J. and Arndt N.T. (1999) Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 439-451.
- Calvert A.J. and Ludden J.N. (1999) Archean tectonic assembly in the southeastern Superior province of Canada. *Tectonics* **18**, 412-429.
- Campbell I.H. and Griffiths R.W. (1993) The evolution of the mantle's chemical structure. *Lithos* **30**, 389-399.

- Campbell I.H., Griffiths R.W. and Hill R.I. (1989) Melting in an Archaean mantle plume; heads it's basalts, tails it's komatiites. *Nature* **339**, 697-699.
- Card K.D. (1990) A review of the Superior Province of the Canadian Shield, a product of Archean accretion. *Precambrian Res.* **48**, 99-156.
- Carignan J., Gariépy C., Machado N. and Rive M. (1993) Pb isotopic geochemistry of granitoids and gneisses from the late Archean Pontiac and Abitibi subprovinces of Canada. *Chem. Geol.* **106**, 299-316.
- Cattell A., Krogh T.E. and Arndt N.T. (1984) Conflicting Sm-Nd whole rock and U-Pb zircon ages for Archean lavas from Newton Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth Planet. Sci. Lett.* **70**, 280-290.
- Condie K.C. (1986) Origin and early growth rate of continents. *Precambrian Res.* **32**, 261-278.
- Corfu F. and Noble S.R. (1992) Genesis of the southern Abitibi greenstone belt, Superior Province, Canada; evidence from zircon Hf isotope analyses using a single filament technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2081-2097.
- David J. (1996) Géochronologie du Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 29 pp.
- David J. and Parent M. (1997) Géochronologie U-Pb du projet Moyen-Nord. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Open file report, 88 pp.
- Deloule E., Gariépy C. and Dupré B. (1989) Metallogenesis of the Abitibi greenstone belt of Canada: A contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals. *Can. J. Earth Sci.* **26**, 2529-2540.
- Desrochers J.P., Hubert C., Ludden J.N. and Pilote P. (1993) Accretion of Archean oceanic plateau fragments in the Abitibi greenstone belt, Canada. *Geology* **21**, 451-454.

- Dupré B., Chauvel C. and Arndt N.T. (1984) Pb and Nd isotopic study of two Archean komatiitic flows from Alexo, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1965-1972.
- Fan J. and Kerrich R. (1997) Geochemical characteristics of aluminium depleted and undepleted komatiites and HREE-enriched low-Ti tholeiites, western Abitibi greenstone belt: A heterogeneous mantle plume-convergent margin environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4723-4744.
- Gariépy C. and Allègre C.J. (1985) The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2371-2383.
- Gauthier M., Larocque M. and Chartrand F. (1997) Cadre géologique, style et répartition des minéralisations métalliques du bassin de La Grande Rivière, Territoire de la Baie James. *Ministère des Ressources Naturelles du Québec*. Report MB 97-30.
- Goodwin A.M. (1981) Archean plates and greenstone belts. In *Precambrian plate tectonics* (eds A. Kroener). Elsevier, Amsterdam. pp. 105-135.
- Henderson J.B. (1981) Archean basin evolution in the Slave Province, Canada. In *Precambrian plate tectonics* (ed. A. Kroener). Elsevier, Amsterdam. pp. 213-235.
- Hofmann A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth; the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 297-314.
- Isnard H. and Gariépy C. Sm-Nd, Lu-Hf and Pb-Pb characteristics of basement gneisses and granitoid plutons from the La Grande and Nemiscau belts : signatures of late Archean crustal recycling processes in the eastern Superior Province, Canada. Submitted to *Geochim. Cosmochim. Acta*
- Jenner G.A., Longerich H.P., Jackson S.E. and Fryer B.J. (1990) ICP-MS; a powerful tool for high-precision trace-element analysis in earth sciences; evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chem. Geol.* **83**, 133-148.

- Jensen L.S. (1976) A new cation plot for classifying subalkalic rocks. Ontario Division of Mines, Miscellaneous Paper 66, 22 pages.
- Kerr A.C., Saunders A.D., Tarney J., Berry N.H. and Hards V.L. (1995) Depleted mantle-plume geochemical signatures: no paradox for plume theories. *Geology* **23**, 843-846.
- Kerrick R. and Xie Q. (2002) Compositional recycling structure of an Archean super plume: Nb-Th-U-LREE systematics of Archean komatiites and basalts revisited. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 476-484.
- Kerrick R., Polat A., Wyman D. and Hollings P. (1999a) Trace element systematics of Mg-, to Fe-tholeiitic basalt suites of the Superior Province; implications for Archean mantle reservoirs and greenstone belt genesis. *Lithos* **46**, 163-187.
- Kerrick R., Wyman D., Hollings P. and Polat A. (1999b) Variability of Nb/ U and Th/ La in 3.0 to 2.7 Ga Superior Province ocean plateau basalts; implications for the timing of continental growth and lithosphere recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* **168**, 101-115.
- Lahaye Y., Arndt N., Byerly G., Chauvel C., Fourcade S. and Gruau G. (1995) The influence of alteration on the trace-element and Nd isotopic compositions of komatiites. *Chem. Geol.* **126**, 43-64.
- Langford F.F. and Morin J.A. (1976) The development of the Superior Province of northwestern Ontario by merging island arcs. *Am. J. Sci.* **276**, 1023-1034.
- Lecuyer C., Gruau G., Anhaeusser C.R. and Fourcade S. (1994) The origin of fluids and the effects of metamorphism on the primary chemical compositions of Barberton komatiites; new evidence from geochemical (REE) and isotopic (Nd, O, H, $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 969-984.
- Longerich H.P., Jenner G.A., Fryer B.J. and Jackson S.E. (1990) Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples; a critical evaluation based on case studies. *Chem. Geol.* **83**, 105-118.

- Machado N., Brooks C. and Hart S.R. (1986) Determination of initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in primary minerals from mafic and ultramafic rocks: Experimental procedure and implications for the isotopic characteristics of the Archean mantle under the Abitibi greenstone belt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2335-2348.
- Parent M. (1998) Géochronologie U-Pb du Moyen-Nord, Phase II. Ministère des Ressources Naturelles du Québec, Open file report, 61 pp.
- Polat A., Kerrich R. and Wyman D.A. (1999) Geochemical diversity in oceanic komatiites and basalts from the late Archean Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: trace element and Nd isotope evidence for a heterogeneous mantle. *Precambrian Res.* **94**, 139-173.
- Puchtel I.S., Hofmann A.W., Mezger K., Jochum K.P. and Shchipansky A.A. (1998) Oceanic plateau model for continental crustal growth in the Archaean; a case study from the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **155**, 57-74.
- Puchtel I.S., Briigmann G.E. and Hofmann A.W. (2001) ^{187}Os enriched domain in an Archean mantle plume: evidence from 2.8 Ga komatiites of the Kostomukska greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **186**, 513-526.
- Richard P., Shimizu N. and Allègre C.J. (1976) $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, a natural tracer: an application to oceanic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 269-278.
- Rivard B. (1985) Petrochemistry of a layered Archean magma chamber and its relation to models of basalt evolution. MSc Thesis, Mc Gill University.
- Rondenay S., Bostock M.G., Hearn T.M., White D.J., Wu H., Sénéchal G., Ji S. and Mareschal M. (2000) Teleseismic studies of the lithosphere below the Abitibi-grenville Lithoprobe transect. *Can. J. Earth Sci.* **37**, 415-426.

- Scherer E., Münker C. and Mezger K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium clock. *Science* **293**, 683-687.
- Skulski T. (1985) The tectonic and magmatic evolution of the central segment of the Archean La Grande greenstone belt, central Quebec. M.Sc Thesis, Mc Gill University.
- St-Seymour K. and Francis D. (1988) Magmatic interaction between mantle and crust during the evolution of the Archean Lac Guyer greenstone belt, New Quebec *Can. J. Earth Sci.* **25**, 691-700.
- St-Seymour-Stamatelopoulou S.K., Francis D. and Ludden J. (1983) The petrogenesis of Lac Guyer komatiites and basalts and the nature of the komatiite-komatiitic basalt compositional gap. *Contrib. Mineral. Petrol.* **84**, 6-14.
- Storey M., Mahoney J.J., Kroenke L.W. and Saunders A.D. (1991) Are oceanic plateaus sites of komatiite formation ? *Geology* **19**, 376-379.
- Tarney J., Dalziel I.W.D. and De Wit M.J. (1976) Marginal basin 'Rocas Verdes' Complex from S. Chile; a model for Archaean greenstone belt formation. In: *The early history of the Earth* (ed. B.F. Windley), Wiley & Sons, United States. pp. 131-146.
- Taylor S.R. and McLennan S.M. (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Oxford.
- Tilton G.R. and Bell K. (1994) Sr-Nd-Pb isotope relationships in late Archean mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3145-3154.
- Tilton G.R. and Kwon S.T. (1990) Isotopic evidence for crust-mantle evolution with emphasis on the Canadian shield. *Chem. Geol.* **83**, 149-163.
- Tomlinson K.Y., Stevenson R.K., Hughes D.J., Hall R.P., Thurston P.C. and Henry P. (1998) The Red Lake greenstone belt, Superior Province: evidence of plume-related magmatism at 3 Ga and evidence of an older enriched source. *Precambrian Res.* **89**, 59-76.

- Tourpin S., Gruau G., Blais S. and Fourcade S. (1991) Resetting of REE, and Nd and Sr isotopes during carbonitization of a komatiite flow from Finland. *Chem. Geol.* **90**, 15-29.
- Vervoort J.D., White W.M. and Thorpe R.I. (1994) Nd and Pb isotope ratios of the Abitibi greenstone belt: New evidence for very early differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 215-229.
- Vervoort J.D. and Blichert-Toft J. (1999) Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 533-556.
- Walker R.J., Shirey S.B. and Stecher O. (1988) Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 1-12.
- Wyman D.A. (1999) A 2.7 Ga depleted tholeiite suite: evidence of plume-arc interaction in the Abitibi greenstone belt, Canada. *Precambrian Res.* **97**, 27-42.
- Wyman D.A. and Kerrich R. (2002) Formation of Archean continental lithospheric roots: The role of mantle plumes. *Geology* **30**, 543-546.

Table 1. Major and trace element compositions.

	Lac Guyer sequence				Lac Yasinsky sequence			
	LGS-3	LGS-4	LGS-5	YAS-7	YAS-8	YAS-9	YAS-12	YAS-11
	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt	Felsic tuff	Felsic tuff
SiO ₂	47.13	48.62	50.85	48.17	47.78	49.83	49.48	74.01
TiO ₂	0.65	0.79	0.72	0.74	1.32	0.93	1.33	0.27
Al ₂ O ₃	7.84	9.91	15.10	15.50	13.71	15.62	26.90	13.59
Fe ₂ O ₃	13.03	12.07	10.87	12.87	18.39	12.24	2.65	2.23
MgO	17.70	14.01	8.20	8.74	5.80	7.95	1.68	0.94
CaO	10.50	10.92	12.29	9.72	7.89	10.79	6.57	2.87
MnO	0.19	0.19	0.18	0.20	0.26	0.19	0.04	0.04
Na ₂ O	1.02	1.82	1.03	2.72	2.69	2.51	3.58	1.95
K ₂ O	0.08	0.14	0.25	0.21	0.13	0.19	4.06	2.30
P ₂ O ₅	0.05	0.06	0.06	0.05	0.14	0.07	0.08	0.06
LOI	1.99	0.96	0.86	1.22	2.48	0.66	3.69	1.95
Total	100.18	99.49	100.41	100.14	100.59	100.98	100.06	100.21
Rb- XRF	7.6	4.1	2.0	3.5	3.0	0.9	102	38.3
Sr- XRF	157	303	290	145	84	123	113	100
Y- XRF	15.7	16.3	12.6	14.2	42.5	18.9	14.5	17.8
Zr	7	42	19	10	72	5	74	162
Zr- XRF	44		52	39		57		
Nb	2.0	3.9	2.2	1.89	4.5	2.6	6.1	9.0
Mo	0.5		6.0	0.3		1.7		
Cs	0.9		0.1	0.1		<0.1		
Ba- XRF	44		21	27		42	916	425
La	2.30		2.03	1.89		2.57		
Ce	6.22		5.06	5.30		7.40		
Pr	0.95		0.84	0.84		1.24		
Nd	5.08		4.67	4.42		6.26		
Nd- ID	7.58	4.71	5.04	4.68	18.0	6.11	14.8	34.3
Sm	1.68		1.76	1.52		2.16		
Sm- ID	1.99	1.77	1.70	1.60	5.31	2.11	4.36	4.95
Eu	0.58		0.60	0.55		0.67		
Gd	2.30		2.28	2.10		2.96		
Tb	0.41		0.38	0.37		0.53		
Dy	2.92		2.57	2.56		3.60		
Ho	0.63		0.52	0.56		0.77		
Er	1.90		1.53	1.67		2.41		
Tm	0.27		0.25	0.23		0.40		
Yb	1.89		1.35	1.64		2.20		
Lu	0.24		0.16	0.21		0.27		
Lu- ID	0.16	0.19	0.28	0.26	0.60	0.34		0.21
Hf	0.35		0.78	0.44		0.22		
Hf- ID	1.03	1.31	1.15	1.11	2.27	1.51		4.44
Ta	<0.1		<0.1	<0.1		0.2		
Pb	1.3	3.4	2.1	1.9	1.9	0.7		
Th	0.2		0.2	0.2		0.3		
U	<0.1		<0.1	<0.1		<0.1		

Table 1. (continued)

	Eastmain River sequence							Nemiscou subprovince		
	ERS-14	ERS-15	ERS-16	ERS-17	ERS-18	ERS-19	ERS-20	NEM-21	NEM-22	NEM-23
	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt	Felsic tuff	Felsic tuff	Basalt	Basalt	Basalt
SiO ₂	49.58	49.92	54.99	52.44	49.35	73.19	70.65	52.87	49.07	52.91
TiO ₂	0.95	1.20	1.08	1.30	1.14	0.26	0.23	1.092	0.382	0.491
Al ₂ O ₃	15.60	13.71	16.79	14.36	14.91	15.28	16.36	18.22	10.68	16.11
Fe ₂ O ₃	12.73	15.15	8.68	13.56	13.76	1.85	1.78	9.34	12.12	11.66
MgO	7.66	7.43	4.57	6.68	7.28	1.31	0.89	4.85	16.76	6.90
CaO	11.09	9.78	9.90	7.76	8.63	3.19	2.86	9.08	7.78	10.80
MnO	0.20	0.24	0.31	0.22	0.21	0.05	0.03	0.34	0.182	0.44
Na ₂ O	1.98	2.60	3.48	3.56	3.36	2.43	4.94	4.11	1.09	1.14
K ₂ O	0.38	0.17	0.44	0.43	0.90	1.63	1.93	0.51	0.52	0.12
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.09	0.10	0.10	0.08	0.08	0.07	0.02	0.04
LOI	0.79	0.51	0.26	0.59	1.18	0.84	0.43	0.38	1.54	0.34
Total	101.03	100.78	100.59	101.00	100.82	100.11	100.18	100.86	100.14	100.95
Rb- XRF	15.2	1.3	7.7	13.6	38	26	54	17	97	2.0
Sr- XRF	149	142	396	124	118	175	614	158	49	56
Y- XRF	22.5	25.4	14.5	21.3	28.3	6.6	6.0	15.4	14.4	13.0
Zr	488	21	14	21	71	123	87	19	22	39
Zr- XRF		71	93	86				50		37
Nb	4.9	3.2	3.5	4.2	5.2	4.0	1.0	2.8	5.9	1.4
Mo		0.3	0.6	0.5				0.6		0.6
Cs		<0.1	0.3	0.8				8.7		1.0
Ba- XRF	75	16	239	131	116	334	457	358	22	26
La		2.78	2.00	3.58				2.47		2.47
Ce		8.23	4.55	9.75				7.33		5.77
Pr		1.39	0.91	1.66				1.18		0.82
Nd		7.46	4.47	8.38				6.20		3.63
Nd- ID	6.46	7.66	4.50	8.47	7.31	13.17	10.72	6.58	6.58	3.73
Sm		2.67	1.83	2.70				2.07		1.09
Sm- ID	2.16	2.72	1.81	2.74	2.79	2.02	2.01	2.21	0.96	1.16
Eu		0.98	0.88	0.95				0.64		0.37
Gd		3.83	2.47	3.48				2.74		1.65
Tb		0.64	0.41	0.58				0.43		0.29
Dy		4.52	2.79	4.08				2.84		2.24
Ho		0.98	0.58	0.87				0.58		0.49
Er		2.91	1.73	2.62				1.72		1.62
Tm		0.40	0.32	0.42				0.24		0.25
Yb		2.74	1.51	2.48				1.57		1.69
Lu		0.38	0.17	0.33				0.22		0.23
Lu- ID	0.31	0.42	0.22	0.33	0.42	0.03	0.05			
Hf		0.80	0.65	0.75				0.73		1.18
Hf- ID	1.47	2.00	1.75	2.27	2.06	3.47	2.56			
Ta		0.2	0.2	0.3				0.2		0.1
Pb	2.8	1.0	36.7	1.6	2.1	3.1	6.2	4.2		1.4
Th		0.3	0.4	0.4				0.2		0.9
U		<0.1	0.2	<0.1				<0.1		0.2

Major element (wt. %), Rb, Sr, Y, Zr and Ba abundances (ppm) determined by XRF spectrometry.

Trace element abundances (ppm) determined by ICP-MS otherwise indicated by ID for isotope dilution mass spectrometry.

Table 2. Sm-Nd and Lu-Hf isotopic results for studied samples.

Sample	Rock type	Age ^a	Sm ^b	Nd ^b	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd ^b	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd ^c	εNd _T ^d	Lu ^e	Hf ^e	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf ^e	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf ^e	εHf _T ^f
<i>Lac Guyer sequence</i>												
LGS-1	Komatiite	2820	0.66	1.70	0.2340	0.513445±13	+2.23	0.10	0.55	0.0250	0.282492±24	+5.79
LGS-2	Komatiite	2820	0.83	2.08	0.2420	0.513635±10	+3.03	0.14	0.62	0.0327	0.282884±34	+4.94
LGS-3	Basalt	2820	1.99	7.58	0.1589	0.512101±4	+3.29	0.16	1.03	0.0219	0.282283±29	+4.31
LGS-4	Basalt	2820	1.77	4.71	0.2275	0.513334±6	+2.40	0.19	1.31	0.0211	0.282254±6	+4.80
LGS-5	Basalt	2820	1.70	5.04	0.2043	0.512918±8	+2.74	0.28	1.14	0.0353	0.282963±29	+2.76
								0.28	1.17	0.0341	0.282886±10	+2.33
<i>Lac Yasinsky sequence</i>												
YAS-6	Peridotite	2730	2.14	6.24	0.2075	0.512952±5	+2.34					
YAS-7	Basalt	2730	1.60	4.68	0.2061	0.512934±9	+2.49	0.26	1.12	0.0330	0.282864±14	+3.66
								0.26	1.09	0.0337	0.282870±32	+2.56
YAS-8	Basalt	2730	5.31	17.95	0.1789	0.512416±7	+1.94	0.60	2.27	0.0373	0.283098±20	+3.98
YAS-9	Basalt	2730	2.11	6.11	0.2092	0.512990±7	+2.49	0.34	1.51	0.0321	0.282797±14	+2.99
YAS-10	Rhyolite	2732±6 ⁱ	3.01	15.12	0.1202	0.511277±7	+0.33	0.21	3.80	0.0080	0.281550±7	+3.35
YAS-11	Felsic tuff	2709±6 ⁱⁱ	4.88	30.66	0.0961	0.510890±4	+1.00	0.13	3.63	0.0050	0.281280±14	-1.07
YAS-12	Felsic tuff	2710	4.36	14.80	0.1782	0.512306±11	-0.01					
YAS-13	Felsic tuff	2710	4.95	34.29	0.0872	0.510732±4	+1.01	0.21	4.44	0.0067	0.281470±20	+2.55
<i>Eastmain River sequence</i>												
ERS-14	Basalt	2700	2.16	6.46	0.2021	0.512887±10	+2.99	0.31	1.47	0.0300	0.282668±8	+2.18
ERS-15	Basalt	2700	2.72	7.66	0.2152	0.513092±7	+2.46	0.43	2.00	0.0302	0.282731±15	+4.26
								0.42	2.00	0.0296	0.282682±11	+3.67
ERS-16	Basalt	2700	1.81	4.50	0.2433	0.513597±7	+2.53	0.22	1.75	0.0180	0.282080±9	+3.31
ERS-17	Basalt	2700	2.74	8.47	0.1954	0.512729±6	+2.23	0.33	2.27	0.0232	0.282342±11	+3.08
ERS-18	Basalt	2700	2.79	7.31	0.2304	0.513349±6	+2.17	0.42	2.06	0.0288	0.282650±8	+3.74
ERS-19	Felsic tuff	2703±8 ⁱⁱⁱ	2.02	13.17	0.0929	0.510942±31	+3.01	0.03	3.47	0.0011	0.281203±11	+3.23
ERS-20	Felsic tuff	2705±3 ⁱ	2.01	10.72	0.1135	0.511270±10	+2.25	0.05	2.56	0.0027	0.281269±6	+2.69
<i>Nemiscaw subprovince</i>												
NEM-21	Basalt	2700	2.21	6.58	0.2032	0.512893±7	+2.75					
NEM-22	Basalt	2700	0.96	2.69	0.2148	0.513177±10	+4.26					
NEM-23	Basalt	2700	1.16	3.73	0.1872	0.512479±9	+0.20					

(a) Ma; Lac Guyer sequence: Goutier, private communication; ⁱ David and Parent (1997); ⁱⁱ David 1996; ⁱⁱⁱ Parent (1998).(b) Sm and Nd concentrations in ppm; 2σ reproducibility for Sm, Nd and ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd typically better than ±0.5%.

(c) 2σ error bars refer to last significant digits.

(d) Calculated with ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios of 0.512638 and 0.1967 for present-day CHUR; external reproducibility in the range of 0.4 to 0.8 ε unit.(e) Lu and Hf concentrations in ppm; 2σ reproducibility for Lu, Hf and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf typically better than ±1%.(f) Calculated with ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf and ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf ratios of 0.282772 and 0.0332 for present-day CHUR, and the decay constant of Sherer et al. (2001).

Table 3. Pb-Pb isotopic results for K-feldspar leachates and residues.

Sample	Age (Ga)	L-R	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	\pm	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	\pm	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	\pm
<i>Felsic volcanic rocks – Lac Yasinski sequence</i>								
YAS-10	2.73	L2	20.384	0.008	16.113	0.008	36.558	0.020
		R	15.511	0.026	15.211	0.028	34.872	0.062
		L2	17.861	0.016	15.625	0.014	35.728	0.039
		R	15.518	0.052	15.241	0.059	34.766	0.117
		L1	20.602	0.017	16.238	0.018	37.983	0.054
		L2	19.380	0.019	15.913	0.016	36.551	0.040
YAS-11	2.70	R	16.175	0.010	15.317	0.011	35.473	0.036
		L1	14.337	0.012	14.760	0.012	34.132	0.031
		L2	13.812	0.010	14.666	0.011	33.505	0.044
		R	13.466	0.006	14.598	0.005	33.264	0.012
YAS-12	2.70	L1	18.750	0.008	15.835	0.007	37.194	0.021
		L2	15.317	0.017	15.324	0.019	34.483	0.043
		R	15.309	0.014	15.300	0.018	34.629	0.040

L1 and L2 = leachates; R = residue. Error bars quoted at the 95% level of confidence.

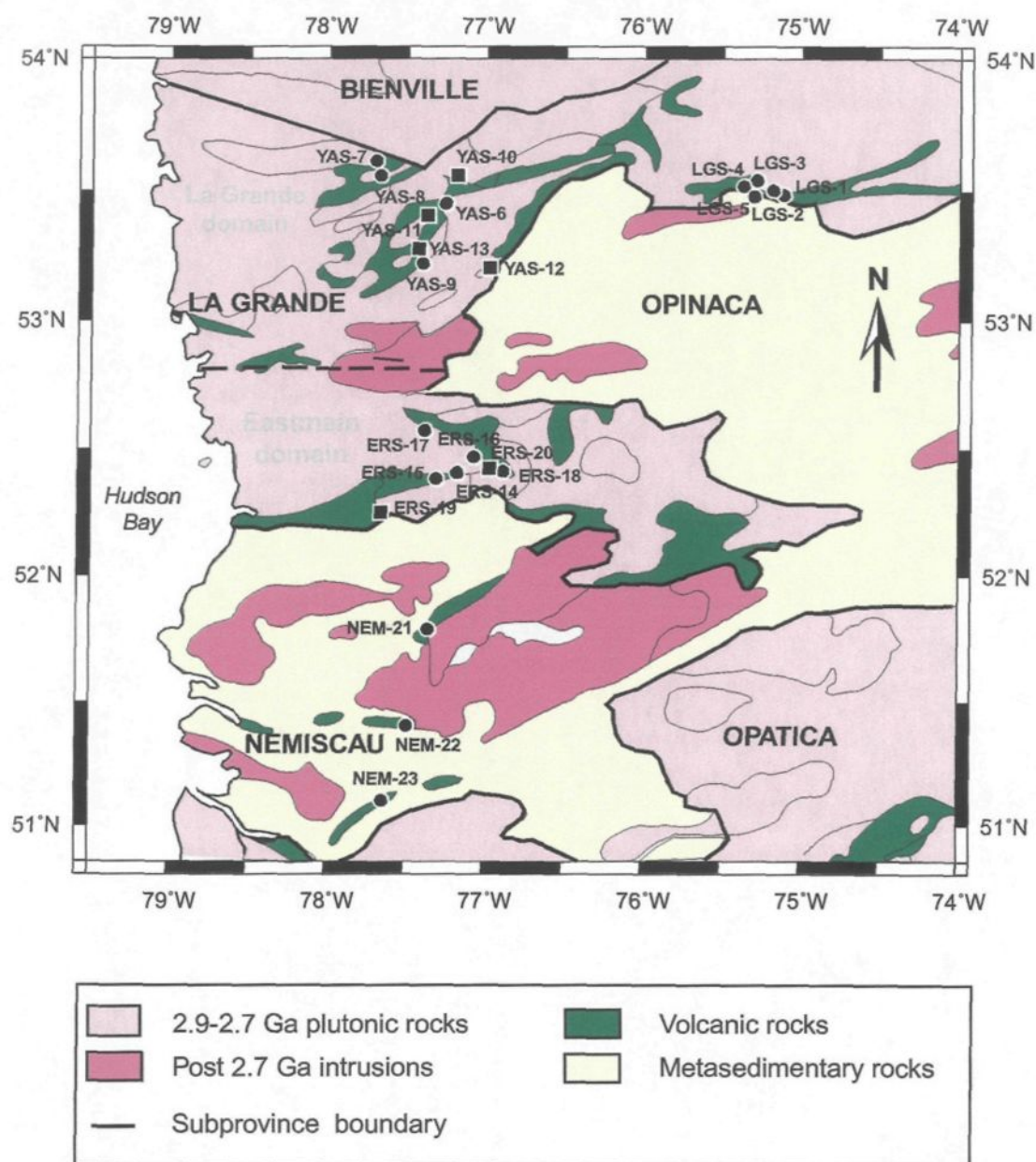


Figure 1. General geological map of the southern Bienville subprovince, the La Grande River domain, the Eastmain River domain and the northern Opatica subprovince. Sample numbers correspond to those of Tables 1-3. Filled squares = felsic volcanic rocks; filled circles = mafic to ultramafic volcanic rocks; heavy lines = subprovinces' boundaries.

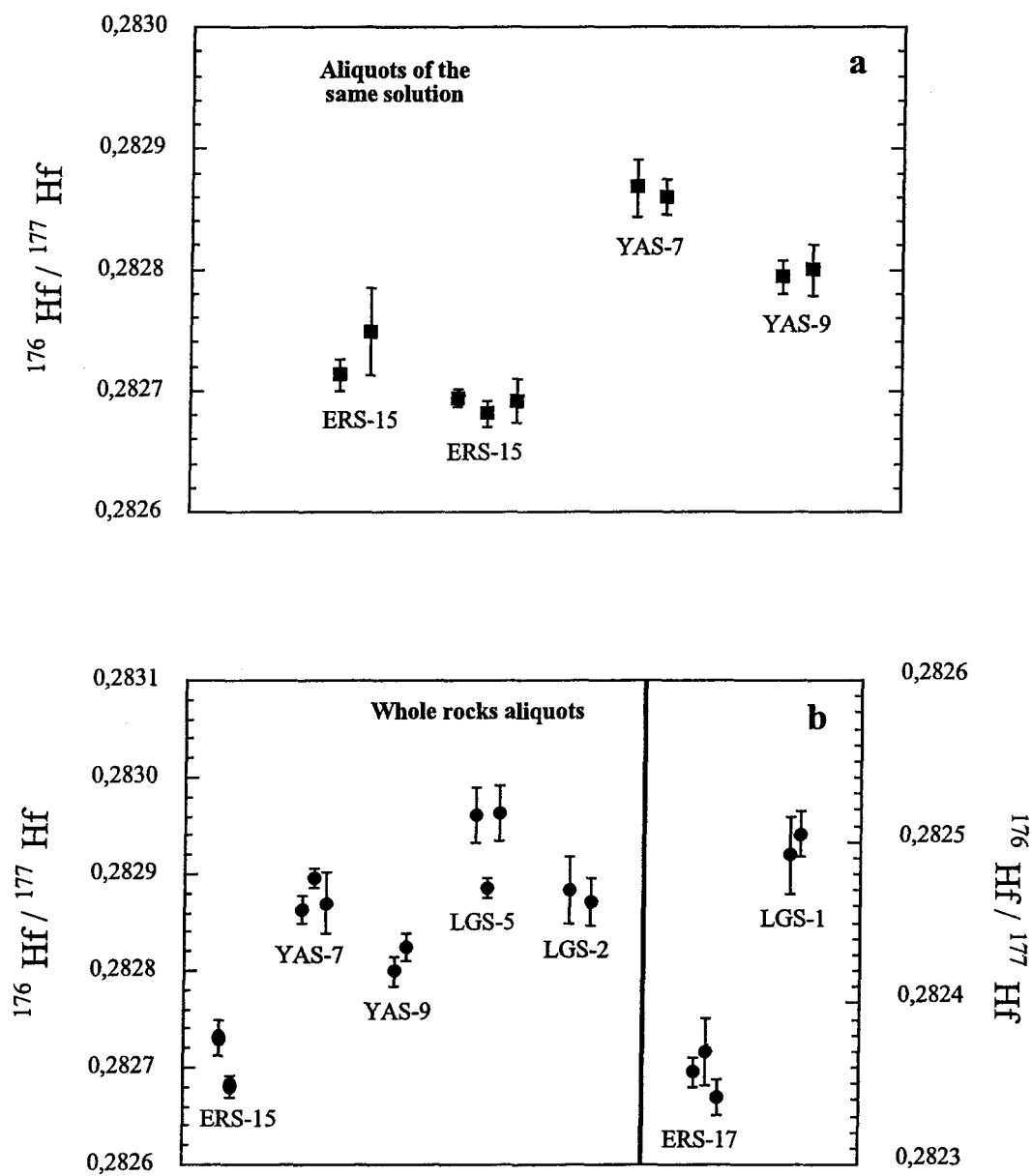


Figure 2. Diagram illustrating the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios obtained for replicate analyses of mafic and ultramafic samples. (a) duplicate results obtained for the same whole-rock solutions. (b) duplicate results obtained for different solid aliquots of the whole-rock powder. See text for explanations. Error bars are shown at the 2σ level of confidence.

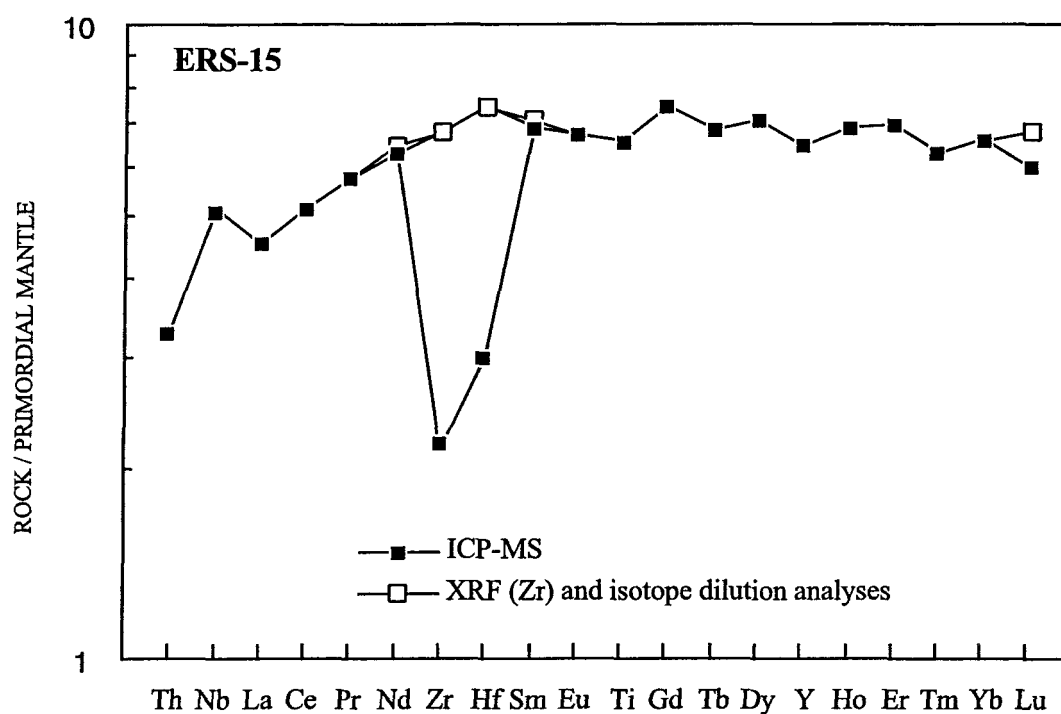


Figure 3. Trace element concentrations of sample ERS-15 normalized to estimated primitive mantle composition of Hofmann (1988) showing Zr and Hf concentrations measured by conventional ICP-MS and by XRF analyses (Zr) and isotopic dilution (Hf) techniques respectively.

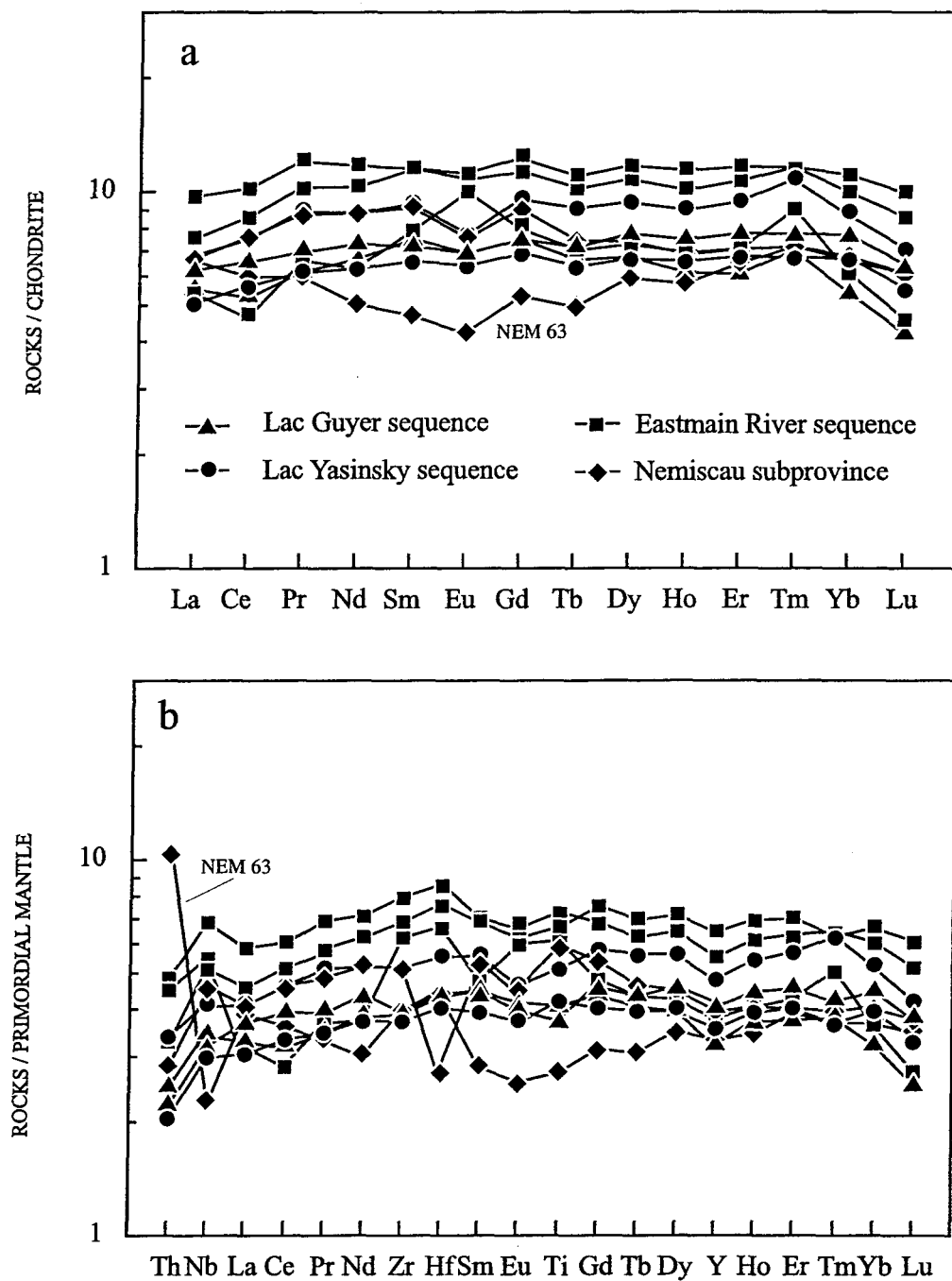


Figure 4. (a) REE abundances of the mafic volcanic rocks from the different studied sequences normalized to chondrite values (Taylor and McLennan 1985). (b) Trace element concentrations normalized to primordial mantle values of Hofmann (1988).

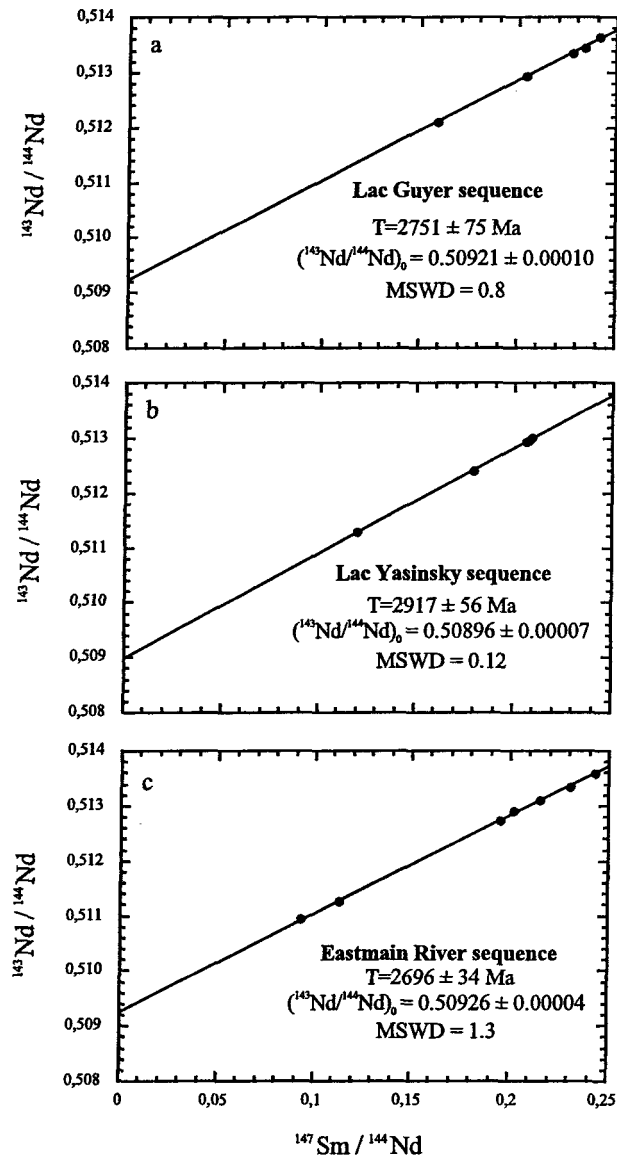


Figure 5. Conventional isochron diagrams of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios for (a) the Lac Guyer sequence, (b) the Lac Yasinsky sequence, (c) the Eastmain River sequence. See text for explanations.

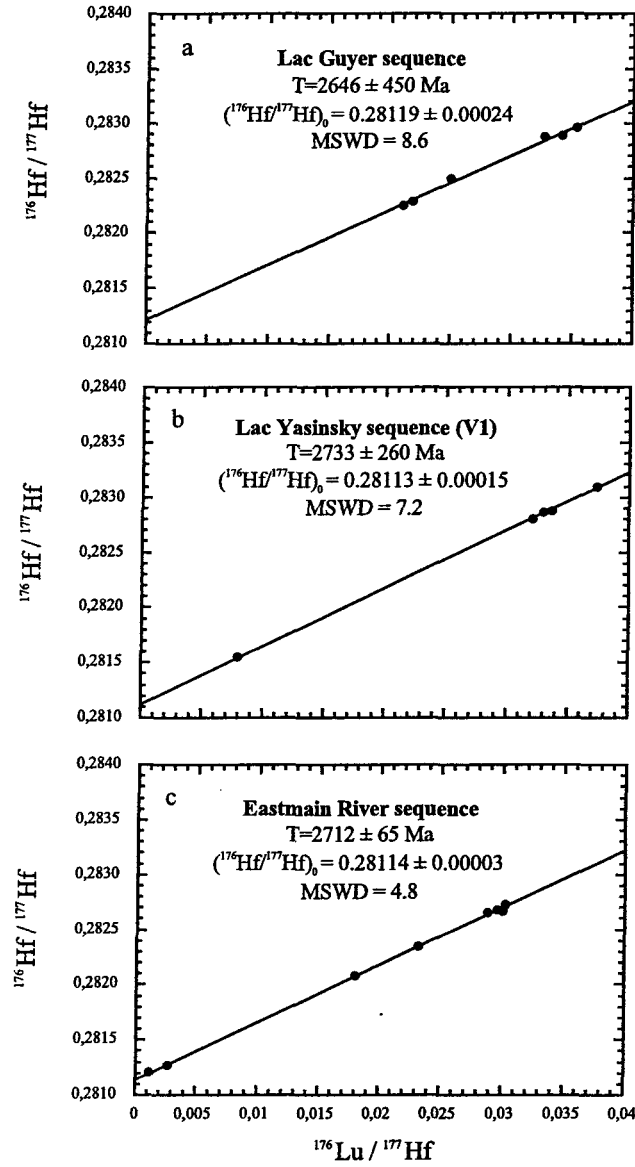


Figure 6. Conventional isochron diagrams of the $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios for (a) the Lac Guyer sequence, (b) the Lac Yasinsky sequence, (c) the Eastmain River sequence. See text for explanations.

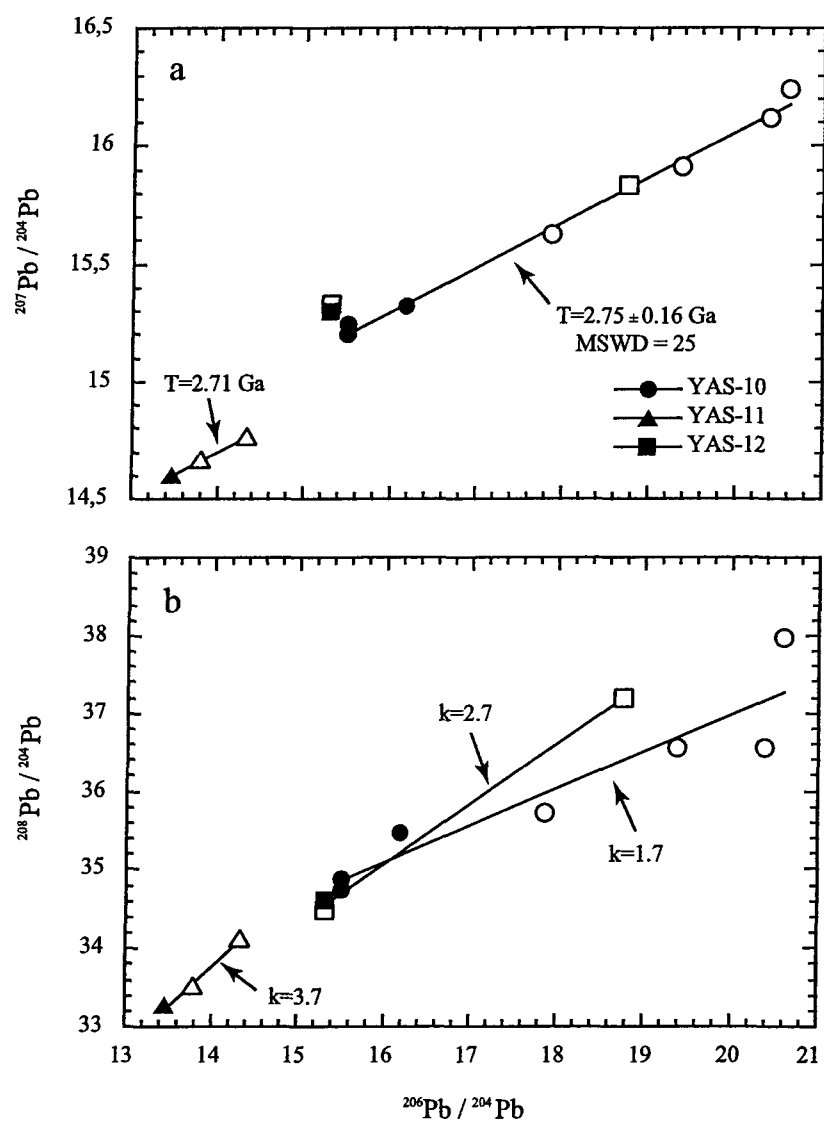


Figure 7. Pb-Pb isotopic signatures of K-feldspars from the three felsic volcanic samples which yielded at least three reliable values for their L1, L2 and R fractions. See text for explanations.

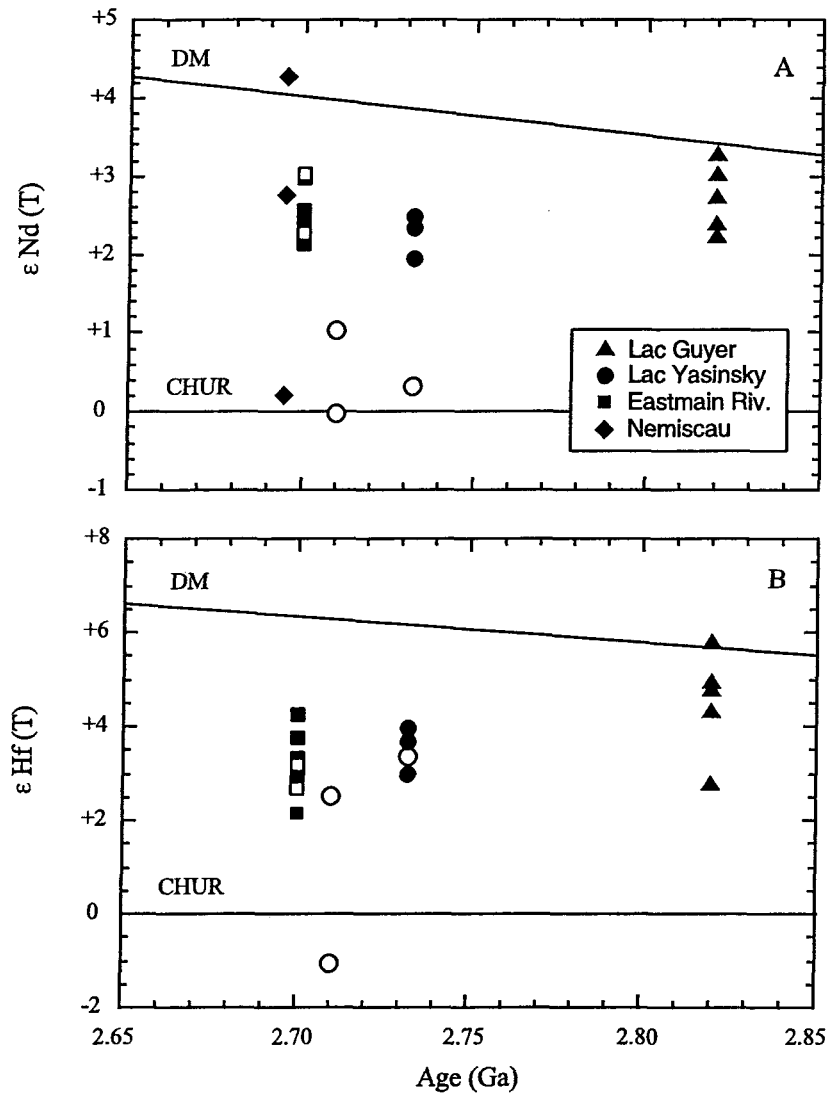


Figure 8. Conventional a) $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ and b) $\epsilon_{\text{Hf}}(T)$ vs. Time diagrams for all samples studied herein. DM = Depleted Mantle growth curves calculated following the models of Bennett et al. (1993) and Vervoort and Blichert-Toft (1999). CHUR = Chondritic Uniform Reservoir. Open symbol: felsic rocks; Filled symbol: mafic-ultramafic rocks.

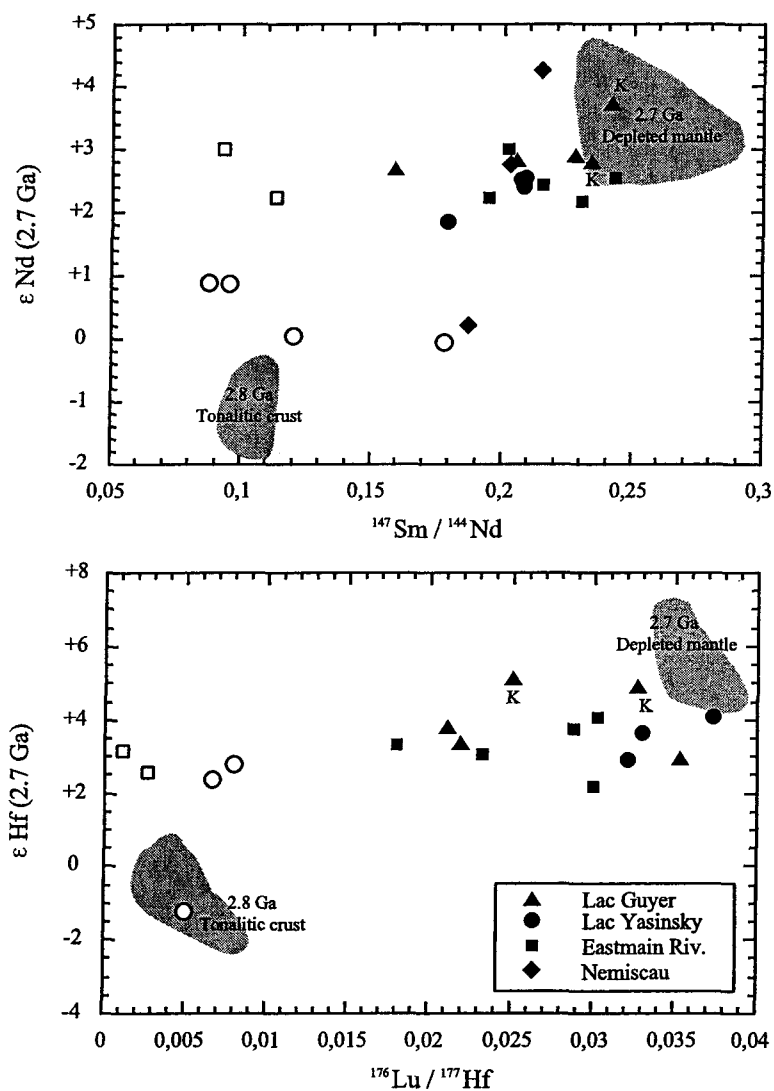


Figure 9. a) $\epsilon_{\text{Nd}}(2.7\text{Ga})$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and b) $\epsilon_{\text{Hf}}(2.7\text{Ga})$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ diagrams for all samples of the different volcanic sequences. Filled symbol=mafic-ultramafic rocks; open symbol = felsic rocks. 2.8 Ga crust = Langelier complex, data taken from Isnard et Gariépy (submitted); DM = 2.7 Abitibi depleted mantle, Literature data taken from Blichert-Toft and Arndt (1999).

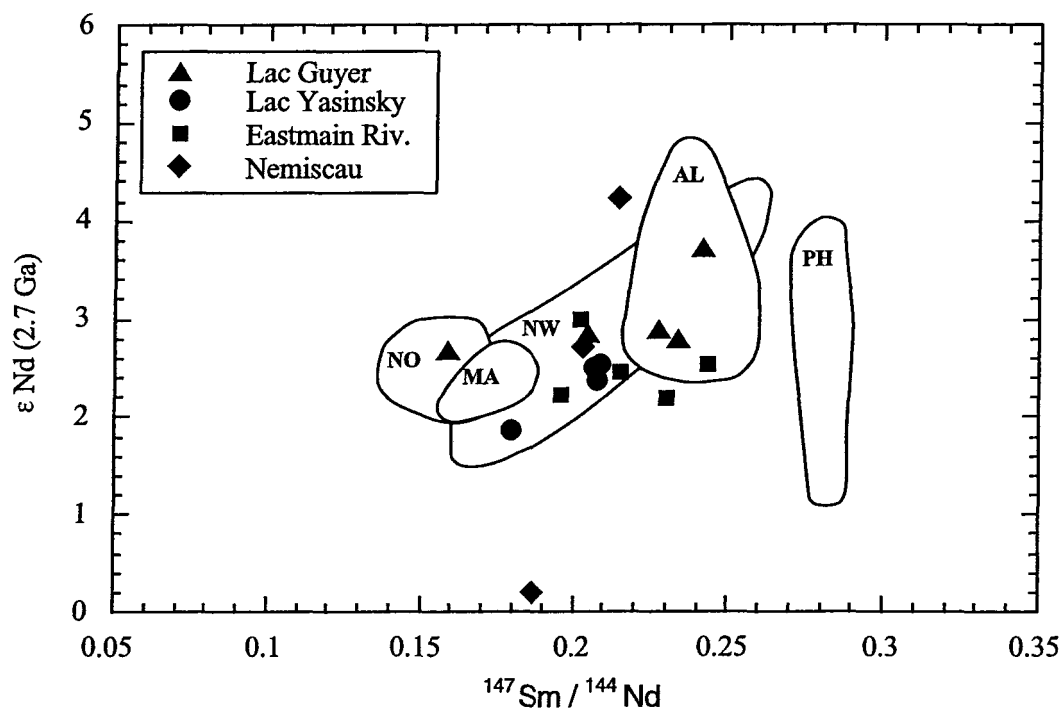


Figure 10. $\epsilon\text{Nd}_{(2.7\text{Ga})}$ vs. $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ diagram comparing the results obtained in this study (La Grande, Nemiscau subprovinces) to those for greenstone belt sequences from the Abitibi subprovince. Literature data used for comparison are from: PH: Pyke Hill (Walker et al. 1988); NW: Newton township (Cattell et al. 1984); AL: Alexo (Dupré et al. 1984; Blichert-Toft and Arndt 1999); NO: Noranda (Vervoort et al. 1994); MA: Matagami (Vervoort et al. 1994).

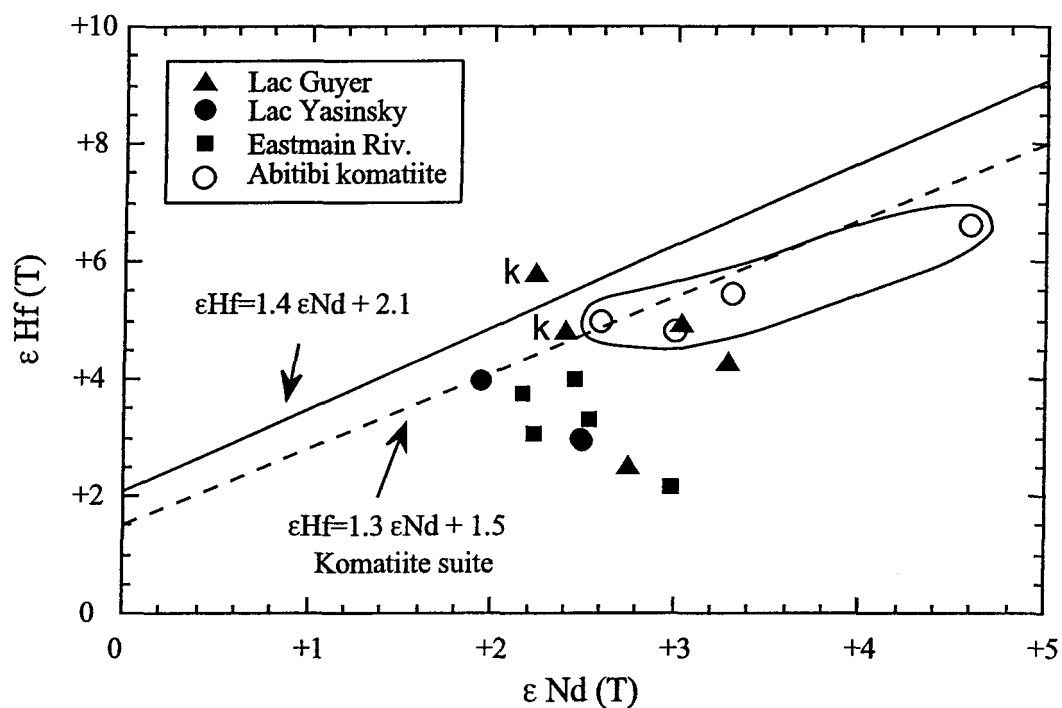


Figure 11. Initial ϵ_{Hf} versus ϵ_{Nd} isotopic compositions of basalts and komatiites in the La Grande subprovince. Data for Abitibi komatiites are from Vervoort and Blichert-Toft (1999). Heavy line: regression line for juvenile rocks of all ages from Vervoort et Blichert-Toft (1999). Dashed line: regression line for several komatiites from Blichert-Toft and Arndt (1999).

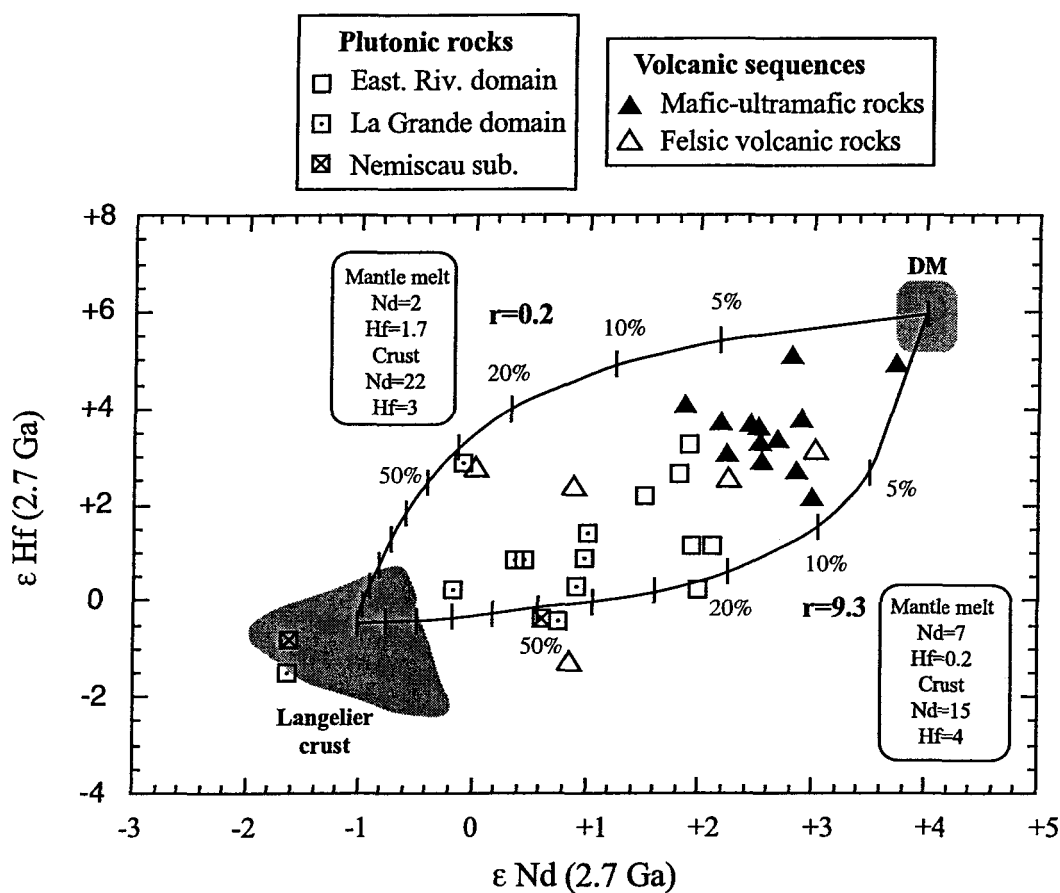


Figure 12. Initial ϵHf versus ϵNd diagram comparing the results obtained in this study to those for granitoids of the La Grande and Nemiscau subprovinces (Isnard and Gariépy submitted). Literature data taken from Blichert-Toft et al. (1999). Langelier crust = Langelier complex, DM = 2.7. $r = (C_{i,j}) / (C_{i,j})_M$ where $C_{i,j}$ is the concentration ratio of element i and j in the crustal (C) and melt (M) end-members.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

L'étude des roches volcaniques mafiques et felsiques affleurant au sein des ceintures de roches vertes présentes dans la sous-province de La Grande et dans celle de Nemiscau a permis de mettre en évidence plusieurs points majeurs.

1. L'étude montre clairement la présence d'un réservoir de type manteau appauvri sous la sous province de La Grande. L'argument le plus fort est la signature isotopique en Hf des komatiites de la séquence du Lac Guyer ($\epsilon\text{Hf}(2.8 \text{ Ga})$ entre +5 et +6). Ces signatures sont comparables à celles des komatiites analysées plus au Sud en Abitibi (Blichert-Toft et Arndt 1999).
2. Si les isotopes du Nd et la géochimie des éléments majeurs et traces laissaient une ambiguïté sur l'interaction avec la croûte continentale lors de la mise en place des jus de fusion basaltiques, les isotopes de l'Hf montrent que les compositions isotopiques des basaltes ont été modifiées lors de l'interaction avec la croûte. Ces résultats sont plus en accord avec le contexte tectonique dans lequel se sont mis en place ces basaltes.
3. Les roches felsiques analysées au sein des séquences volcaniques, où des études plus fines Pb-Pb ont été réalisées sur des feldspath potassiques montrent de par leur composition isotopique (Pb, Nd et Hf) l'influence d'un composant crustal dans leur genèse et dans certains cas une remobilisation des éléments par des processus secondaires doit être envisagée.

Ces deux conclusions conduisent à nous interroger plus en avant sur les problématiques liées à la caractérisation et à la dynamique du manteau archéen.

1. Le but de l'étude isotopique des séquences volcaniques anciennes est de tenter de retracer l'évolution des réservoirs mantelliques à travers le temps. De ce point de vue cette étude met clairement en évidence que si on veut essayer de comprendre la nature et la dynamique du manteau à l'archéen, il faut avant tout tenir compte du contexte tectonique de mise en place des séquences avant d'extrapoler les différences isotopiques ou élémentaires en terme de réservoir mantellique. Il faut se rendre à l'évidence que la caractérisation du contexte tectonique de façon non ambiguë n'est souvent pas le plus facile dans les terrains archéens. Si aujourd'hui la caractérisation et l'étude des différents réservoirs mantelliques représentent le "must" de la géochimie c'est sans doute principalement dû au fait que les contextes tectoniques sont définis sans ambiguïté en relation directe avec la tectonique des plaques actuelle. A l'Archéen la reconstruction de l'histoire géologique d'une région passe par la réunion de tous les indices existants et qui sont le plus souvent placés dans le désordre et difficiles à discriminer entre eux.
2. Un des grands sujets d'intérêt dans l'étude des séquences volcaniques au sein de la province du Supérieur est la reconnaissance ou non d'évènements de type plume mantellique particulièrement au sein des greenstone belt où affleurent des komatiites. Les études des isotopes de l'Hf et du Nd montrent que les komatiites semblent plus refléter la présence d'un réservoir de type manteau appauvri. A ce niveau de réflexion

se pose plus la question de savoir quels seraient les arguments isotopiques qui pourraient infirmer ou confirmer la présence de plume. Sur ce point là le débat est large et ouvert. Une plume ou point chaud est du matériel mantellique remonté vers la surface le long de panaches. Quelque soit la profondeur à laquelle elles sont générées (à 660 km ou à la limite noyau-manteau) elles échantillonnent des réservoirs qui peuvent très bien être des réservoirs de type enrichis ou appauvris (Campbell et Griffiths 1992; Anderson 1994, Kerr et al. 1995).

3. Ce chapitre est sans doute celui qui ouvre le plus de perspectives pour la suite, c'est celui qui interprétativement a besoin d'une base de données des isotopes de l'Hf, dans des roches nous donnant un accès plus ou moins direct au manteau, plus consistante pour aller plus loin dans la réflexion sur le manteau archéen. Les questions qu'il ouvre sont les suivantes:

(i) Les études des deux premiers chapitres à la fois dans la core zone et dans la sous-province de La Grande montrent finalement qu'à la fin de l'archéen la croûte continentale est un réservoir plus enrichi qu'on ne le conçoit traditionnellement. En contrepartie qu'en est-il du manteau appauvri, réservoir complémentaire de la croûte continentale ? N'est-il pas lui aussi peut-être plus appauvri qu'on ne le pense ? Les études isotopiques en Hf réalisées sur des séquences volcaniques et des komatiites de la province ouest du Supérieur lancent peut être un premier élément de réponse (Stevenson et al. 2002). Des komatiites de 3 Ga de séquences de roches vertes de Red Lake, North Spirit Lake et North Caribou Lake possèdent des ϵ_{Hf} aussi élevé que +8.6 à 3 Ga. Cette valeur est plus radiogénique que des estimations antérieures du manteau

appauvri à 3 Ga (Vervoort et Blichert-Toft 1999). La question reste posée et demande sans aucun doute des données supplémentaires.

(ii) Des travaux très récents proposent une nouvelle redéfinition de la croissance de décroissance radioactive du ^{176}Lu (Blichert-Toft et al. 2002, Bizzaro pers. commun.). Les différences des compositions isotopiques en Hf des komattites sont inférieures à $1\epsilon\text{Hf}$ si on choisit de les calculer avec la nouvelle constante ($1.98 \cdot 10^{-11}$). Néanmoins les choix de la constante posent plus la question des compositions isotopiques des gneiss d'Isua (Vervoort et Blichert-Toft 1999), données qui ont des conséquences importantes sur l'établissement de la courbe d'évolution du manteau appauvri et de l'âge d'extraction de la croûte. La troisième partie serait peut être à rediscuter dans ce sens.

(iii) Jusqu'à présent sur l'ensemble des données isotopiques recencées dans la province du Supérieur à la fois en Nd et en Pb, les évidences de réservoir enrichi sont discutées dans la littérature (Vervoort et al. 1994; Carignan et al. 1995; Tomlinson et al. 1998). Un tel reservoir enrichi pourrait provenir par exemple du recyclage dans le manteau archéen de matériel crustal différencié plus ou moins tôt dans l'histoire de la Terre. Ces questions sont surtout discutées au regard des données en Pb-Nd et Sr existantes sur les carbonatites mises en place à 2.7 Ga dans la province du Supérieur et en particulier en Abitibi (Tilton and Kwon 1990; Tilton and Bell 1994). Les perspectives d'une telle discussion pourrait être réexaminées à la lumière de nouvelles données des isotopes de l'Hafnium. Les premières données sur des zircons dans des carbonatites de 3 Ga au Groenland qui montrent des signatures isotopiques initiales en Hf aussi négatives que

-10 (Bizzarro et al. 2002) relancent sans doute la discussion et appellent à d'autres données.

Références

- Anderson D.L. (1994) Komatiites and picrites: evidence that the “plume” source is depleted. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 301-311.
- Bizzaro M., Simonetti A., Stevenson R.K. and David J. (2002) Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. *Geology* **30**, 771-774.
- Blichert-Toft J. and Arndt N.T. (1999) Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 439-451.
- Blichert-Toft J., Boyet M., Télouk P. and Albarède F. (2002) ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{176}Lu - ^{176}Hf eucrites and the differentiation of the HED parent body. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 439-451.
- Campbell I.H. and Griffiths R.W. (1992) The changing nature of mantle hotspots through time: implications for the chemical evolution of the mantle. *J. Geol.* **92**, 497-523.
- Carignan J., Machado N. and Gariépy C. (1995) U-Pb isotopic geochemistry of komatiites and pyroxenes from the southern Abitibi greenstone belt, Canada. *Chem. Geol.* **126**, 17-27.
- Stevenson R.K., Bizzaro M., Simonetti A. and Gariépy C. (2002) Hf isotope composition of 3 Ga komatiites from Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, Special supplement (Abstract).
- Tilton G.R. and Bell K. (1994) Sr-Nd-Pb isotope relationships in late Archean mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3145-3154.

- Tilton G.R. and Kwon S.T. (1990) Isotopic evidence for crust-mantle evolution with emphasis on the Canadian shield. *Chem. Geol.* **83**, 149-163.
- Tomlinson K.Y., Stevenson R.K., Hughes D.J., Hall R.P., Thurston P.C. and Henry P. (1998) The Red Lake greenstone belt, Superior Province: evidence of plume-related magmatism at 3 Ga and evidence of an older enriched source. *Precambrian Res.* **89**, 59-76.
- Vervoort J.D. and Blichert-Toft J. (1999) Evolution of the depleted mantle: Hf isotope evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 533-556.
- Vervoort J.D., White W.M. and Thorpe R.I. (1994) Nd and Pb isotope ratios of the Abitibi greenstone belt: New evidence for very early differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 215-229.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Cette thèse nous a permis de mieux comprendre la formation et l'évolution de deux régions du bouclier canadien, et d'apporter de nouvelles données isotopiques dans le cadre plus global de la compréhension de l'histoire du bouclier canadien et de la croissance de la croûte continentale. Les conclusions de ce travail peuvent être discutées à trois niveaux.

D'un point de vue méthodologique tout d'abord cette étude démontre clairement l'utilité de combiner différents systèmes isotopiques notamment dans des terrains où les conditions de métamorphisme sont relativement élevées et où les roches présentent des degrés d'altération difficilement quantifiables sur le terrain. La double approche isotopique (Nd-Pb) dans le premier chapitre de cette thèse a permis de mieux contraindre les comportements des différents éléments (Sm, Nd, U, Th, Pb) lors des conditions de haut grade métamorphique qu'a subi la portion de croûte étudiée à la fin de l'archéen. Les deuxième et troisième chapitres nous ont permis de mieux cerner les forces et faiblesses de la systématique Lu-Hf appliquée à la fois à des plutons felsiques (chapitre 2) et à des volcanites mafiques (chapitre 3). L'étude sur les roches plutoniques felsiques démontrent que le système Lu-Hf sur roche totale est moins sensible, comparé à la systématique Sm-Nd et plus encore Pb-Pb, pour discriminer des processus de contamination crustale. Ceci est essentiellement dû au fait que l'Hf est séquestré préférentiellement dans les zircons réfractaires qui ne rentrent pas dans les phases magmatiques à des températures de liquidus magmatique. Par contre dans des roches volcaniques mafiques où les zircons sont rares ou

absents, la systématique Lu-Hf est beaucoup plus apte à tracer de tels processus en raison de sa demi-vie plus courte et de sa plus grande sensibilité lors des processus de fusion partielle.

D'un point de vue d'une meilleure compréhension de la géologie archéenne, en dehors des conclusions géologiques majeures développées plus en avant dans chacune des conclusions préliminaires, cette étude permet de s'interroger sur l'interprétation des données géochimiques élémentaires à l'archéen à la fois dans les roches mafiques et felsiques. Elle met en évidence qu'il est finalement sans doute dangereux de tout généraliser en terme de processus sur la simple base de similitudes géochimiques. Il n'est d'ailleurs pas étonnant de constater que les interprétations des données géochimiques élémentaires de base dans la sous-province de Minto plus au Nord, où les conditions de métamorphisme sont élevées, sont complexes sans l'apport complémentaire de la géochronologie et des systématiques isotopiques. Cette étude n'est pas la première à le démontrer mais elle illustre peut-être un peu mieux les pièges à éviter et propose des moyens pour essayer de mieux contraindre les problèmes.

Enfin d'un point de vue de la croissance crustale archéenne, si cette étude ne permet pas de prendre part réellement pour un des modèles de croissance crustale présentés dans l'introduction de cette thèse (désolé pour le lecteur intrépide qui attendait une réponse), elle met tout de même l'accent sur plusieurs points. Elle démontre tout d'abord clairement, au vu des différentes réponses isotopiques entre le Sud et le Nord de la province du Supérieur

exposées au chapitre 2, l'importance des processus de recyclage crustal à la fin de l'Archéen. Ces processus sont parfois complexes à lire et nécessitent souvent plus d'une systématique pour les cerner. Le troisième chapitre de cette thèse a montré l'existence d'un réservoir de type manteau appauvri et ne permet pas de mettre en évidence la présence de réservoir mantellique enrichi sous la sous province de La Grande. L'introduction de tels réservoirs dans les modèles a un grand rôle si veut quantifier le matériel juvénile versus le matériel recyclé lors de la formation de la croûte continentale. Cette étude appelle, je l'espère, à de nouvelles données isotopiques dans la province du Supérieur. Alors que depuis le début de cette thèse nous parlons de l'abondance des données isotopiques au sud par rapport au nord du Supérieur, pour la première fois enfin il nous est permis de renvoyer la balle au Sud en Abitibi et d'appeler à un complément d'études isotopiques en Hf sur des séquences volcaniques très bien étudiées par géochimie élémentaires et isotopiques. Ces études pourrait nous en apprendre plus sur les questions posées au chapitre 3 de cette thèse.

ANNEXE I

**Mesure des compositions isotopiques Lu-Hf par spectrométrie
de masse à source plasma**

PLAN DE L'ANNEXE ANALYTIQUE

I. Historique rapide sur la méthode Lu-Hf

I.1. Valeur de la constante de décroissance radioactive

I.2. Compositions isotopiques actuelles des chondrites

II. Protocole de séparation chimique de l'Hf et du Lu

II.1. Dissolution des échantillons

II.2. Précipitation des Terres Rares

II.3. Purification des fractions d'Hf et de Lu

II.4. Blancs de chimie

III. Procédures analytiques

III.1. L'ICP-MC-MS

III.1.1. Le plasma couplé induit

III.1.2. L'Hexapole

III.1.3. Introduction de l'échantillon

III.2. Acquisition des données

III.2.1. Multicollection statique

III.2.2. Protocole de mesure

III.2.3. La discrimination de masse

III.3. Résultats de mesures de l'étalon JMC 475

III.3.1. Compilation interlaboratoire des mesures de l'étalon JMC 475

III.3.2. Résultats obtenus sur l'étalon JMC 475

III.3.3. Validité des corrections faites aux demi-masses

III.4. Détermination des compositions isotopiques et des concentrations en Hf sur des échantillons

III.4.1. Caractéristiques du spike d'Hf

III.4.2. Optimisation de l'ajout du spike

III.4.3. Correction de la discrimination de masse

III.4.4 Interférences isobariques possibles et corrections

Interférence isobarique du Ta

Interférence isobarique du W

Interférence isobarique du Lu

Interférence isobarique de l'Yb

III.4.5. Duplicatas réalisés

III.5. Détermination des concentrations en Lu

III.5.1. Caractéristiques du spike de Lu

III.5.2. Optimisation de l'ajout du spike

III.5.3. Correction de la discrimination de masse

III.5.4. Correction des interférences isobariques de l'Yb

III.6. Détermination et reproductibilité de l' ϵ_{Hf} initial de l'échantillon

Références

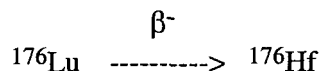
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES DE L'ANNEXE

- Tableau 1:** Historique des valeurs de la constante de désintégration radioactive du ^{176}Lu .
- Tableau 2:** Compositions isotopiques actuelles des chondrites.
- Tableau 3:** Protocole de dissolution des échantillons et de séparation des Terres Rares.
- Tableau 4:** Protocole chimique de séparation des fractions d'Hf et de Lu.
- Tableau 5:** Compilation des résultats des blancs de chimie réalisés au Géotop.
- Tableau 6:** Position des cages de Faraday pour l'acquisition des isotopes de l'Hf et du Lu.
- Tableau 7:** Mesures du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de l'étalon JMC 475 dans différents laboratoires.
- Tableau 8:** Contribution exprimée en ppm pour des signaux mono isotopiques de ^{141}Pr , ^{180}Hf (estimé) et ^{209}Bi aux masses supérieures et inférieures de chaque pic d'après les travaux de Thirlwall (2001).
- Tableau 9:** Caractéristiques du spike d'Hafnium (1.4 ppm).
- Tableau 10:** Reproductibilité des concentrations d'Hf par dilution isotopique (ERS-16).
- Tableau 11:** Abondances relatives (en%) des différents isotopes des éléments Yb, Lu, Hf, Ta, W entre les masses 171 et 182.
- Tableau 12:** Reproductibilité externe de la mesure du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ après correction du spike (ERS-16).
- Tableau 13:** Caractéristiques du spike de Lu (0.5 ppm).
- Tableau 14:** Modification de la seconde chimie de Lu pour séparer le Lu de l'Yb.
- Tableau 15:** Duplicatas de roches mafiques et felsiques réalisées au cours de ce travail.
-
- Figure 1:** Schéma de l'IsoProbe.
- Figure 2:** Reproductibilité externe du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ obtenues pour le standard JMC 475 sur l'Isoprobe.
- Figure 3:** Courbe de calibration du spike utilisé.
- Figure 4:** Rapport $(^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{mix}}$ en fonction du coefficient d'amplification γ .
- Figure 5:** Rapport $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction de $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ illustrant le calcul itératif pour déterminer le coefficient β de fractionnement.
- Figure 6:** Duplicatas pour des solutions identiques sur 7 échantillons.
- Figure 7:** Reproductibilité du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ après correction du spike sur l'échantillon ERS-16.
- Figure 8:** Courbe de calibration du spike de Lu utilisé.
- Figure 9:** Rapport $(^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{\text{mix}}$ en fonction du coefficient d'amplification γ .

La systématique Lu-Hf appliquée aux Sciences de la Terre s'est longtemps heurtée aux difficultés analytiques de mesure des isotopes de l'hafnium par spectrométrie de masse à source solide (TIMS). L'hafnium est en effet un élément possédant un fort potentiel de première ionisation (6.65eV) comparé au Nd (5.49eV) ou au Sr (5.69eV) et son efficacité d'ionisation est faible (0.01% contre 2% pour le Pb en présence de silicagel, 0.5% pour le Sr et 5% pour le Nd). Les analyses ont donc été limitées dans un premier temps à des échantillons riches: basaltes subactuels (Patchett et Tatsumoto 1980a) ou zircons archéens (Stevenson et Patchett 1990). Avec l'apparition des nouvelles générations d'appareils ICP-MC-MS (spectromètres de masse multi-collecteurs à source plasma), les isotopes de l'hafnium peuvent maintenant être mesurés avec grande précision sur des échantillons plus pauvres. Une partie importante de cette thèse a été consacrée, en collaboration avec d'autres étudiants, à la mise en place au Géotop des protocoles de séparations chimiques et de mesures des isotopes de l'hafnium.

I. Historique rapide sur la méthode Lu-Hf

La systématique Lu-Hf est basée sur la décroissance radioactive β^- du ^{176}Lu en ^{176}Hf :



1.1. Valeur de la constante de décroissance radioactive

L'historique des valeurs admises pour cette constante est présenté dans le tableau 1. Les premiers travaux pour déterminer la demi-vie du ^{176}Lu ont été réalisés par Herr et al. (1958) et Boudin et Deutsch (1970) qui ont étudiés des minéraux riches en Lu d'âge connu. Les travaux de Patchett et Tatsumoto (1980b) ont permis de mettre au point à la fois une méthode efficace de séparation chimique du Lu et de l'Hf et un protocole d'analyse par TIMS. La première isochrone Lu-Hf sur eucrites a ainsi été déterminée et la valeur de la constante de décroissance radioactive du ^{176}Lu redéfinie (Patchett et Tatsumoto 1980c). Sguigna et al. (1982) ont obtenu une valeur plus précise par comptage γ . Cette valeur n'a été adoptée qu'en 1997 (Blichert-Toft et Albarède 1997). Puis en 1998 une nouvelle valeur est définie (Nir-El et Lavi 1998), basée sur une moyenne de résultats obtenus par comptage radioactif (Sato et al. 1983, Dalmaso et al. 1992, Nir-El et Lavi 1998). Enfin Scherer et al. en 2001 dans une étude Lu-Hf de zircons parfaitement datés par U-Pb, et à l'aide d'analyses précises par ICP-MC-MS, redéfinissent une nouvelle valeur pour la constante. Cette valeur très proche de celle déterminée par comptage radioactif est utilisée dans cette thèse. Très récemment une nouvelle valeur vient d'être proposée par Bizzaro et al. (2003) qui laisse le débat ouvert et les discussions des résultats présentés dans cette thèse seront rediscutés à la lumière de cette nouvelle valeur lors de la publication des articles.

	en an ⁻¹
Herr et al. (1958)	1.98042 10 ⁻¹¹
Patchett et Tatsumoto (1980c)	1.94 ± 0.07 10 ⁻¹¹
Sguigna et al. (1982)	1.93 ± 0.03 10 ⁻¹¹
Nir-El et Lavi (1998)	1.86 ± 0.01 10 ⁻¹¹
Sherer et al. (2001)	1.865 ± 0.015 10 ⁻¹¹
Bizzaro et al. (2003) pers. comm.	1.98 ± 0.03 10 ⁻¹¹

Tableau 1: Historique des valeurs de la constante de désintégration radioactive du ¹⁷⁶Lu.

1.2. Compositions isotopiques actuelles des chondrites

Les chondrites, météorites les moins différenciées du système solaire, nous informent sur la composition chimique de la nébuleuse solaire. Les rapports isotopiques de tels matériaux sont utilisés pour discuter des modèles d'évolution planétaire. Les compositions isotopiques actuelles en hafnium des chondrites ont été initialement proposées par Patchett et Tatsumoto (1980c) et redéfinies par Blichert-Toft et Albarède (1997) (Tableau 2).

	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf
Patchett et Tatsumoto 1980c	0.28281	0.0334
Blichert-Toft et Albarède 1997	0.282772±29	0.0332±2

Tableau 2: Compositions isotopiques actuelles des chondrites.

II. Protocole de séparation chimique de l'Hf et du Lu

Les procédures analytiques modifiées sur la base des travaux de Blichert-Toft et al. (1997) sont résumées dans les tableaux 3 et 4.

II.1. Dissolution des échantillons

Environ 0.2 à 0.5 g d'échantillons sont dissous dans des bombes en téflon dans un mélange HF:HNO₃:HClO₄, 3:1:0.5, à la température d'environ 120° C pendant une période de 5 à 7 jours. On rajoute deux solutions enrichies (spikes) respectivement en ¹⁸⁰Hf et en ¹⁷⁶Lu pour déterminer par la suite les concentrations en Hf et en Lu de l'échantillon (principe de la dilution isotopique, cf paragraphe III.4). Il est essentiel à cette étape que l'échantillon soit dissout en totalité afin de permettre une parfaite équilibration entre le spike et l'échantillon. Lorsque certains échantillons présentent lors de la dissolution en HCl des résidus solides, l'échantillon est alors centrifugé et les résidus réattaqués en HF puis évaporés en présence

d' HClO_4 (acide perchlorique). Finalement l'échantillon est repris en HCl et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est ajouté. Cette étape est indispensable pour des échantillons riches en Cr (Blichert-Toft et Arndt 1999). L'ajout d' H_2O_2 permet de réduire le Cr^{6+} (oxydé lors de l'évaporation en Cr^{3+}), de s'affranchir des complexations de l'hafnium avec les ions bichromates ($[\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7^{2-}]^{2-}$) et de la destruction des résines échangeuses d'ions par de l'acide chromique.

II.2. Précipitation des Terres Rares

On procède ensuite à une précipitation des Terres Rares en sels de fluorures par une mise en solution en HF . La solution est centrifugée et le surnageant (contenant l'Hf) récupéré. Cette étape de centrifugation est répétée trois fois afin de s'assurer une séparation la plus parfaite possible. Après les centrifugations successives le solide (contenant le Lu) est réattaqué dans un mélange $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$.

ETAPE		ACIDE (REACTIF)	CONTENANT
DISSOLUTION	Ech 0.2 à 0.5 g + spikes	$\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ 3:1:0.5	Bombe (téflon)
EVAPORATION		en présence HClO_4	Bombe
DISSOLUTION		HCl 6N	Bombe
EVAPORATION		----	Bombe
DISSOLUTION		HCl 6N + H_2O_2 3:0.5	Capsule Savillex
EVAPORATION		----	Capsule Savillex
Précipitation des Terres Rares			
DISSOLUTION		HF 29N	Capsule Savillex
EVAPORATION		----	Capsule Savillex
DISSOLUTION		HF 29N	Capsule Savillex
CENTRIFUGATION		HF 29N 3 fois	Capsule Savillex

Tableau 3: Protocole de dissolution des échantillons et de séparation des Terres Rares.

Table 4. Protocole chimique de séparation du Lu et de l'Hf (adapté de Blichert-Toft et al. 1997)

Purification de l'Hf					
	Dimension des colonnes h x d (vc)	Type de résine	Elution	Collection	
1ère chimie	4 cm x 0.8 cm	AG1X8	0.5N HCl:0.5N HF	HCl 6N	
	(2 cm ³)	100-200 mesh Anionique	10 vc	3 vc	Hf, Zr, Ti
2ème chimie	12 cm x 0.45 cm (2 cm ³)	AG50WX8 200-400 mesh Cationique	2.5N HCl:H ₂ O ₂ 3.5 vc Ti et CrVI	HCl 2.5 N:HF 0.3N 2.5 vc	Hf, Zr
Purification du Lu					
Après les centrifugations sucessives, le solide est réattaqué dans un mélange HF:HNO ₃ :HClO ₄					
	Dimension des colonnes	Type de résine	Elution	Collection	
1ère chimie	13.5 cm x 0.75 cm (6.0 cm ³)	AG50WX12 200-400 mesh Cationique	HNO ₃ :C ₂ H ₂ O ₄ 3.3 cv	HNO ₃ 2N 6.7 vc	HNO ₃ 3 vc
2ème chimie		Poudre Kel-F* HDEHP*	HCl 0.16N 6 ml	HCl 2.5N 8 ml	HCl 6N 6 ml

- *Kel-F = polytichlorofluoroethylene
- *HDEHP = acide di(2ethylhexyl)orthophosphorique

II.3. Purification des fractions d'Hf et de Lu

La purification des fractions d'Hf et de Lu est faite par chromatographie en phase liquide à l'aide de résines échangeuses d'ions. Les différents types de résines utilisés et les dimensions des colonnes sont présentés dans le tableau 4.

Pour la séparation de la fraction de Lu, la chimie proposée par Blichert-Toft et al. 1997 ne permettait pas de s'affranchir en totalité des interférences dues aux Terres Rares légères, notamment pour les roches felsiques étudiées. On a donc rajouté une étape supplémentaire sur colonne HDEHP.

II.4. Blancs de chimie

Toutes les préparations chimiques sont réalisées en salle blanche et le matériel (capsules Savillex, bombes, pipettes ...) est préalablement lavé en HF. Les acides utilisés sont des acides ultrapurs (Seastar) ou distillés en laboratoire (HCl, HNO₃, H₂O). Les blancs de chimie (tableau 5) sont inférieurs à 100 pg pour l'Hf et inférieur à 5pg pour le Lu.

Date	Type de blanc	Blanc Hf pg
juin-00	Blanc Bombe	13
sept-00	Blanc Total	96
nov-00	1ère chimie	76
nov-00	1ère chimie	26
nov-00	1ère chimie	80
janv-01	2ème chimie	60
mars-01	2ème chimie	<5
mars-01	2ème chimie	<5
sept-01	2ème chimie	5
sept-01	Blanc total	87

Date	Type de blanc	Blanc Lu pg
oct-00	Blanc Total	4
mars-01	Blanc Total	1

Tableau 5: Compilation des résultats des blancs de chimie réalisés.

III. Procédures analytiques

III.1. L'ICP-MC-MS

Sans s'attarder sur des détails trop techniques, une présentation rapide des caractéristiques principales de l'ICP-MC-MS IsoProbe est exposée (Figure 1, se référer au site de Micromass: www.micromass.co.uk)

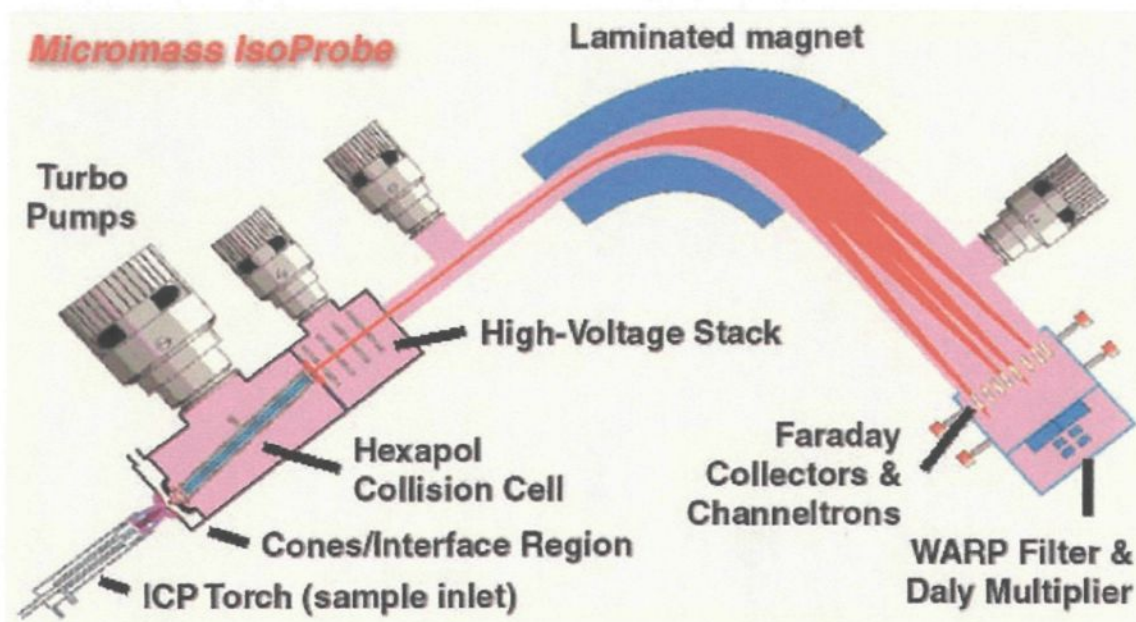


Figure 1: Schema de l'IsoProbe.

III.1.1 Le plasma couplé induit

La source d'ions positifs de l'appareil IsoProbe est un plasma d'argon généré et maintenu par un champ de fréquence radio (RF) de haute puissance (typiquement 27.12 MHz). Pour initier le plasma, il est nécessaire "d'ensemencer" le gaz d'argon avec des particules chargées, ce qui est fait par le biais d'une décharge de haut voltage dans la partie externe de la torche. Les ions d'argon et les électrons produits par cette décharge sont entraînés vers la région d'induction où ils deviennent couplés au champ oscillant. L'intense champ RF est la cause de collisions entre les électrons et les atomes d'argon menant à la production d'encore plus d'ions d'argon. Le résultat de ce processus, qui est maintenu tant que le champ RF fourni l'induction nécessaire, est un gaz où une partie significative des atomes d'argon sont ionisés, i.e. un plasma d'argon. La température au coeur de ce plasma peut atteindre 10 000 K et son rôle est de produire des ions positifs à partir des atomes ou molécules présents

dans l'échantillon. Ainsi, les éléments dont l'énergie de première ionisation est < 10 eV livrent, pour la plupart, des rendements à l'ionisation supérieurs à 50%. Le faisceau ionique est ensuite transmis vers le spectromètre de masse par le biais de cônes métalliques percés d'un orifice millimétrique.

III.1.2. L'Hexapole

Le processus de thermalisation dans la torche plasma livre des faisceaux dans lesquels les ions montrent une forte dispersion de leur énergie cinétique, de l'ordre de 20 à 30 eV. Cette dispersion est la source d'importantes aberrations optiques puisque des ions de masse identique n'ont pas nécessairement la même énergie. Cela réduit considérablement, notamment dans les appareils utilisant un secteur magnétique et un système de multicollection, la résolution et la sensibilité en abondance. En spectrométrie de masse de haute précision, il est nécessaire de réduire cette dispersion à un niveau de l'ordre de 1-2 eV. Ceci est fait, dans la plupart des instruments, à l'aide d'un secteur électrostatique placé entre la source plasma et le secteur magnétique (appareils à "double-focalisation"). L'appareil IsoProbe, un spectromètre de masse à "simple focalisation", utilise quant à lui une cellule de collision hexapolaire pour réduire la dispersion énergétique des ions introduits vers le secteur magnétique. En d'autres termes, c'est par une série de collision avec un gaz neutre comme l'He, l'Ar, N₂, que la dispersion énergétique des ions est réduite à des valeurs inférieures à 1 eV. En outre, la cellule permet de se départir de plusieurs espèces moléculaires contenant de l'argon, de l'oxygène, etc., de même que des ions de Kr ou de Xe, par exemple.

III.1.3. Introduction de l'échantillon

L'échantillon introduit sous forme liquide passe par un désolvateur microconcentrique de type Aridus avant d'être envoyé dans le plasma.

III.2. Acquisition des données

III.2.1. Multicollection statique

La prise des mesures en multicollection statique permet de s'affranchir de l'instabilité du faisceau ionique. Il est nécessaire de s'assurer que la différence entre le gain réel et le gain électrique (correspondant à un courant de 9V injecté en sortie de collecteurs) soit négligeable relativement au niveau de précision recherché (ici 10^{-5}). Les cages de Faraday sont ajustées aux positions indiquées dans le tableau 6. Un alignement des cages de Faraday est effectué à chaque jour de mesure. L'acquisition des données d'hafnium est faite en utilisant 8 cages de Faraday. Chaque jour deux ou trois étalons d'une solution pure d'hafnium sont analysés et permettent de s'assurer du bon alignement des cages de Faraday et du bon fonctionnement de la machine

Table 6: Position des cages de Faraday lors de l'acquisition des isotopes de l'Hf.

Position des cages de Faraday	Low 2	Low1/Axial	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Isotopes de L'Hf								
<i>Masse nominale</i>	173	175	176	177	178	179	180	182
<i>Elément mesuré</i>	Yb	Lu	Hf (\pm Lu \pm Yb)	Hf	Hf	Hf	Hf (\pm W)	W
Isotopes du Lu								
<i>Masse nominale</i>	173	175	176					
<i>Elément mesuré</i>	Yb	Lu	Lu (\pm Hf \pm Yb)					

III.2.2. Protocole de mesure

Pour les isotopes de l'hafnium chaque bloc de mesure correspond à l'intégration sur 12 secondes de 50 cycles d'échantillonnage simultané des différentes masses. Pour le lutétium le temps d'intégration est plus court. Entre chaque échantillon des étapes de lavage d'une dizaine de minutes sont effectuées avec une solution d' HNO_3 4% suivie d'une solution d' HNO_3 2%.

Bruits de fond.

La mesure des bruits de fond est faite en trois étapes : une première mesure A est effectuée pendant 1 minute en fermant l'interface avec la source plasma. Cette mesure correspond donc au bruit de fond électronique propre à la machine. Une deuxième mesure B est réalisée pendant une minute en aspirant une solution pure d' HNO_3 2%, acide dans lequel sera ensuite dissout l'échantillon. Cette mesure permet de s'assurer d'un bon lavage entre chaque échantillon et de vérifier que l'on n'a pas d'effet mémoire. Enfin une troisième mesure est réalisée lorsque l'échantillon est aspiré. Ce bruit de fond est mesuré aux demi-masses supérieures et inférieures de chaque pic et mesurera en grande partie les effets de tailing ou d'autres effets.

Les intensités mesurées sont donc corrigées de chacun de ces bruits de fond. Par exemple pour l'intensité de l' ^{179}Hf :

$$^{179}\text{Hf} = I_{179} - A_{H4} - B_{H4} - \frac{I_{179,5} - I_{178,5}}{2}$$

où I_{179} est l'intensité à la masse 179 mesurée sur la cage H4.

III.2.3. La discrimination de masse

De façon similaire à la thermionisation, la torche plasma introduit une discrimination de masse (Walder et Freedman 1992). Elle résulte des effets de charge se produisant dans des régions de l'appareil à faible champ électrostatique (Ross et Hieftje 1991, Niu et Houk 1996) et produit un transport préférentiel des isotopes lourds dans l'analyseur. Elle est forte (1%/amu) et à peu près constante pour chaque élément. Halliday et al. (1995), Taylor et al. (1995) proposent que la discrimination de masse sur une ICP-MC-MS peut être corrigée en utilisant une loi de type puissance ou exponentielle. Dans ce travail tous les rapports isotopiques de l'hafnium et du lutécium ont été normalisés en utilisant la loi exponentielle de Russel et al. (1978) et qui peut être écrite:

$$R_{\text{vrai}} = R_{\text{mes}} \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\beta}$$

Une loi de puissance pourrait aussi être utilisée mais la différence entre les deux lois n'est pas significative à la précision recherchée ici.

III.3. Résultats de mesure de l'étalon JMC 475

III.3.1. Compilation interlaboratoire des mesures de l'étalon JMC 475

Un des étalons les plus utilisés est l'étalon Johnson Matthey HfO_2 (JMC 475). Dans le tableau 6 est présenté le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ déterminé avec différentes techniques et par plusieurs laboratoires de cet étalon.

	Méthode		$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$		Nbre d'analyses
Patchett et Tatsumoto 1980	TIMS		0.282195	± 15	
Stevenson et Patchett 1990	TIMS	VG 354	0.282157	± 12	55
Blichert-Toft et al. 1997	MC-ICP-MS	Plasma 54	0.282163	± 9	29
Halliday et al. 1998	MC-ICP-MS	Plasma 54	0.282161	± 13	19

Tableau 7: Mesures du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de l'étalon JMC 475 dans différents laboratoires. Le rapport $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ est utilisé pour corriger de la discrimination de masse.

III.3.2. Résultats obtenus sur l'étalon JMC 475

Les analyses d'hafnium présentées dans cette thèse ont été effectuées entre le 29 juin 2000 et le 14 Août 2001. Les mesures répétées de l'étalon JMC 475 sont présentées pour le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ à la figure 2. La valeur moyenne du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ sur 42 analyses est de 0.282157 ± 0.000018 (1σ). Nous n'observons pas de différences significatives entre la valeur moyenne que nous avons obtenue et celles déterminées sur le Plasma 54. A titre de comparaison nous avons aussi calculé la valeur moyenne des rapports naturels $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.467300 \pm 0.000087$ (1σ) et $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 1.88675 \pm 0.00023$ (1σ), valeurs qui ne sont pas significativement différentes de celles recommandées par Blichert-Toft et al. (1997) et obtenues par une moyenne d'analyses sur TIMS et ICP-MC-MS (1.467168 et 1.88666 respectivement).

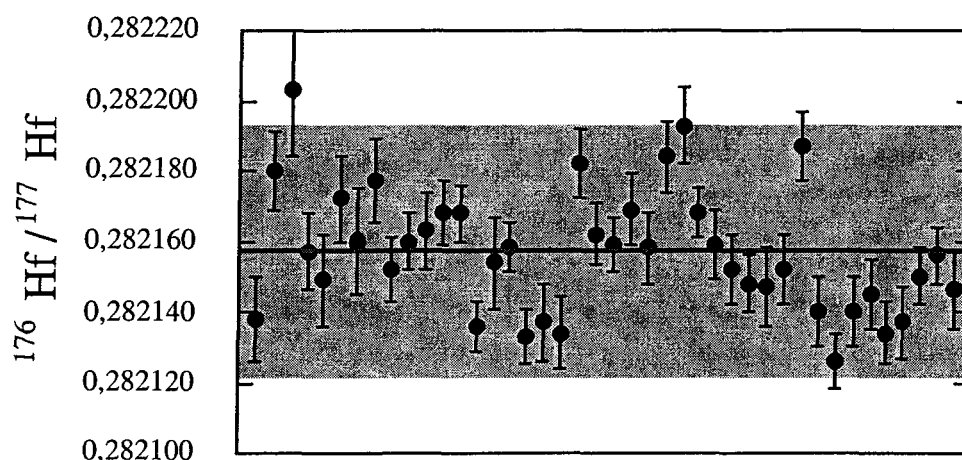


Figure 2: Reproductibilité externe du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ obtenues pour le standard JMC 475 sur l'Isoprobe. Les barres d'erreur pour chaque échantillon représentent la précision interne exprimée à 2σ (elle varie de 0.01‰ à 0.04‰).

III.3.3. Validité des corrections faites aux demi-masses

Lors de l'acquisition des données l'intensité de chaque isotope est corrigée des bruits de fond de chaque amplificateur en retranchant la moyenne des deux mesures faites aux demi-masses supérieures et inférieures (cf. paragraphe III.2.2.). Thirlwall (2001) note que pour certains éléments cette façon de corriger résulte en d'importantes inexactitudes dans la mesure des rapports isotopiques. Afin de valider les corrections faites aux demi-masses, des calculs sur les données de l'étalon JMC 475 ont été entrepris. Thirlwall corrige des bruits de fond en envoyant un faisceau mono isotopique sur une cage et en quantifiant la contribution de ce pic aux masses supérieures et inférieures. Il ne l'a pas quantifié spécifiquement pour l'hafnium, il a donc été choisi de prendre des valeurs de correction intermédiaire entre le ^{141}Pr et le ^{209}Bi (tableau 8). En remontant aux intensités brutes décorrégées du bruit de fond mesuré aux demi-masses et en appliquant la méthode de correction proposée par Thirlwall on s'aperçoit que la différence entre les deux manières de corriger sur les rapports isotopiques est inférieure à la reproductibilité externe de la mesure, ce qui valide la méthode utilisée.

			Masse atomique à partir du pic central								
	Masse		-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
Pr(*)	141	(ppm)		0.8	3.1	11.4		7.4	2.6	0.9	
Hf	180	(ppm)	0.3	2.1	4.3	16.2		9.4	3.1	1.4	0.2
Bi(*)	209	(ppm)	1.3	3.3	5.5	21		11.3	3.5	1.9	0.3

Tableau 8: Contribution exprimée en ppm pour des signaux mono isotopiques de ^{141}Pr , ^{180}Hf (estimé) et ^{209}Bi aux masses supérieures et inférieures de chaque pic d'après les travaux de Thirlwall (2001).

III.4. Détermination des compositions isotopiques et des concentrations en Hf sur des échantillons

Les échantillons étudiés ont été spikés afin de pouvoir déterminer les concentrations en Hf et en Lu et ainsi avoir accès au rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ (principe de dilution isotopique).

III.4.1. Caractéristiques du spike d'Hf

Le spike d'hafnium utilisé a été calibré au Géotop par dilution isotopique après avoir préparé de façon gravimétrique plusieurs mélanges spike-étalon. Les rapports isotopiques et les concentrations du spike enrichi ^{180}Hf sont présentés au tableau 9. La courbe de calibration est indiquée à la figure 4.

Rapports isotopiques		Hf en ppm	
			1.3976 ± 0.0024
$^{174}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.00857	Concentrations	$\mu\text{mol.g}^{-1}$
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.24155	^{180}Hf	0.007633
$^{177}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	1	^{179}Hf	$5.680 \cdot 10^{-5}$
$^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2.667019	^{178}Hf	$5.336 \cdot 10^{-5}$
$^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2.838934	^{177}Hf	$2.001 \cdot 10^{-5}$
$^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	381.471	^{176}Hf	$4.833 \cdot 10^{-6}$
		^{174}Hf	$1.716 \cdot 10^{-7}$

Tableau 9: Caractéristiques du spike d'Hafnium (1.4 ppm).

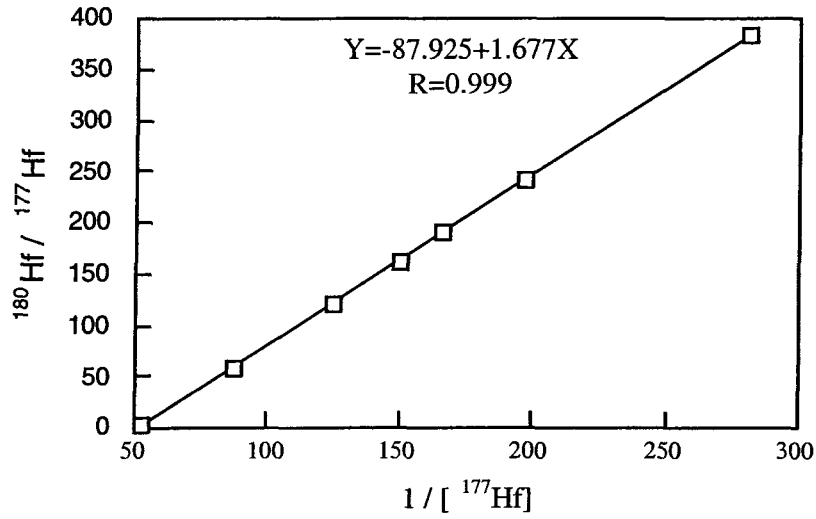


Figure 3: Courbe de calibration du spike utilisé

III.4.2. Optimisation de l'ajout du spike

Les quantités optimales de spike à ajouter pour minimiser les erreurs faites sur les concentrations des échantillons (Webster 1960) ont été calculées. En assumant que les concentrations du spike et de l'échantillon sont parfaitement connues, le rapport isotopique de l'échantillon peut s'écrire:

$$r = \frac{N_{\text{ech}}^{180}\text{Hf}}{N_{\text{sp}}^{180}\text{Hf}} = \frac{\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{sp}} - \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{mix}}}{\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{mix}} - \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{ech}}}$$

où $N_{\text{ech}}^{180}\text{Hf}$ et $N_{\text{sp}}^{180}\text{Hf}$ se réfèrent au nombre d'atomes de ^{180}Hf de l'échantillon et du spike (*sp* représente le spike, *ech* l'échantillon et *mix* le mélange des deux). Si on pose

$$x = \frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}$$

On peut écrire:

$$r = \frac{x_{sp} - x_{mix}}{x_{mix} - x_{ech}}$$

et on essaye de trouver la valeur de x_{mix} pour que l'erreur relative sur r soit minimale. L'erreur relative sur r peut s'écrire:

$$\frac{dr}{r} = \gamma \frac{dx_{mix}}{x_{mix}}$$

L'erreur relative est amplifiée par un coefficient γ qui peut s'écrire (pour une démonstration détaillée se référer à Albarède (1996)):

$$\gamma = \frac{x_{mix}(x_{sp} - x_{ech})}{(x_{sp} - x_{mix})(x_{mix} - x_{ech})}$$

La précision des concentrations est liée directement aux pesées de l'échantillons et du spike. En effet un rapport isotopique du mélange trop faible, proche de celui de l'échantillon entraînerait une propagation d'erreur forte préjudiciable à l'erreur finale (figure 4). Des mélanges spike-échantillon avec des rapports $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ entre 2.1 et 2.2 ont donc été réalisés. La reproductibilité analytique des concentrations d'hafnium a été déterminée en appliquant le protocole analytique sur 7 aliquotes de la même roche (basalte ERS-16). Les résultats, présentés dans le tableau 10 montrent que la reproductibilité de notre procédure analytique est de l'ordre du % pour les concentrations d'Hafnium.

N° Aliquote	Hf (ppm)
1	1.717
2	1.720
3	1.717
4	1.745
5	1.751
6	1.751
7	1.750
Moyenne	1.736
Ecart type (1σ)	0.017

Tableau 10: Reproductibilité des concentrations d'Hf par dilution isotopique (ERS-16).

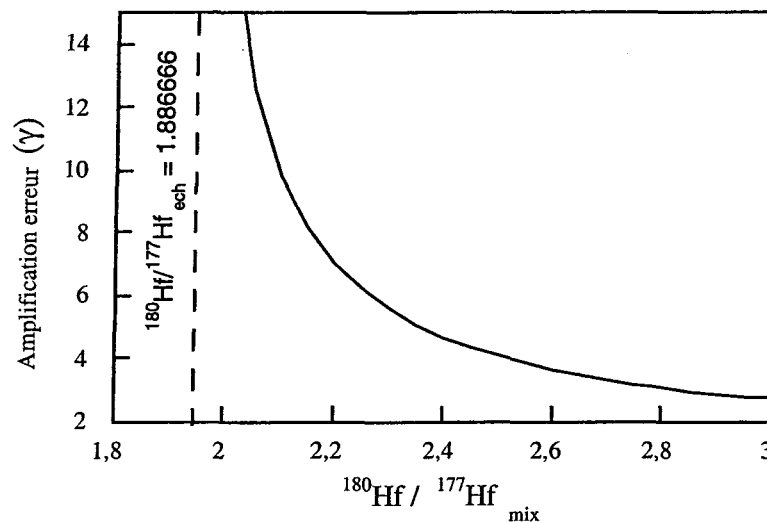


Figure 4: Rapport $(^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{\text{mix}}$ en fonction du coefficient d'amplification γ .

III.4.3. Correction de la discrimination de masse

On ne peut corriger les rapports isotopiques de façon externe (c.a.d. en prenant un standard d'Hf en début de journée pour déterminer le coefficient de discrimination β et en l'appliquant ensuite à chaque échantillon), la variation du β entraînant au cours d'une journée des différences significatives sur le rapport $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ par rapport à la précision recherchée. Pour éviter de passer un standard avant chaque échantillon, pour des échantillons spikés le coefficient de discrimination β est déterminé de façon itérative en résolvant une équation non linéaire combinant la loi exponentielle de fractionnement et l'équation de mélange spike-échantillon, telle qu'explicitée mathématiquement ci dessous et illustrée à la figure 5. On connaît les rapports isotopiques $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de l'échantillon et du spike. La composition isotopique vraie de l'échantillon se trouve sur la droite de mélange spike-échantillon de pente:

$$\text{alfa}_{\text{ech+sp}} = \frac{\left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{sp}} - \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{ech}}}{\left(\frac{^{179}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{sp}} - \left(\frac{^{179}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{ech}}}$$

L'ordonnée à l'origine est égal à:

$$b = \left(\frac{^{180}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{ech}} - \text{alfa} \left(\frac{^{179}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{ech}}$$

Les valeurs mesurées du mélange spike+échantillon (MIX = spike + échantillon) vont varier en fonction du fractionnement sur une exponentielle (en pointillé sur la figure 5) d'équations:

$$\left(\frac{{}^{179}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{vraiMIX}} = \left(\frac{{}^{179}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{mesMIX}} \cdot \left(\frac{M_{179}}{M_{177}}\right)^{\beta}$$

$$\left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{vraiMIX}} = \left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{mesMIX}} \cdot \left(\frac{M_{180}}{M_{177}}\right)^{\beta}$$

Mathématiquement ce que l'on cherche c'est la valeur de β à l'intersection entre la droite de mélange et l'exponentielle. On cherche à converger vers le point A, c.a.d. le point où:

$$y - \alpha x - b = 0$$

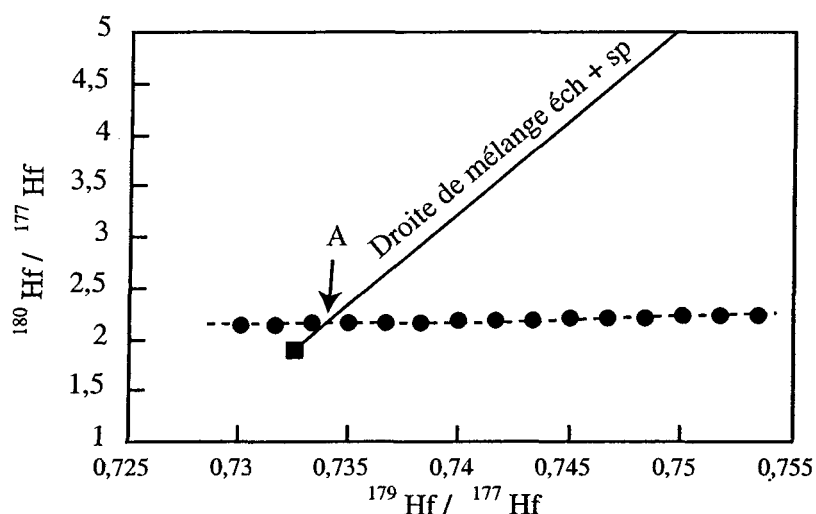


Figure 5: Rapport ${}^{180}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$ en fonction de ${}^{179}\text{Hf}/{}^{177}\text{Hf}$ illustrant le calcul itératif pour déterminer le coefficient β de fractionnement.

Une telle équation $f(x)=0$ ne peut se résoudre directement et il faut passer par une méthode itérative de type Newton où

$$f[x^{(k+1)}] = 0$$

implique

$$x^{(k+1)} = x^k - \frac{f(x^{(k)})}{f'(x^{(k)})}$$

Dans notre cas l'inconnue est β , on peut donc écrire:

$$\beta^{k+1} = \beta^k - \left(\frac{f(\beta)}{f'(\beta)} \right)$$

avec

$$f(\beta) = \left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{mix}} \cdot \left(\frac{M_{180}}{M_{177}} \right)^{\beta} - \text{alfa} \cdot \left(\frac{{}^{179}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{mix}} \cdot \left(\frac{M_{179}}{M_{177}} \right)^{\beta} - \left(\left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{ech}} - \text{alfa} \cdot \left(\frac{{}^{179}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{ech}} \right)$$

et

$$f'(\beta) = \left(\frac{{}^{180}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{mix}} \cdot \left(\frac{M_{180}}{M_{177}} \right)^{\beta} \cdot \ln \left(\frac{M_{180}}{M_{177}} \right) - \text{alfa} \cdot \left(\left(\frac{{}^{179}\text{Hf}}{{}^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{mix}} \cdot \ln \left(\frac{M_{179}}{M_{177}} \right) \cdot \left(\frac{M_{179}}{M_{177}} \right)^{\beta} \right)$$

III.4.4. Interférences isobariques possibles et corrections

La fraction d'Hf de l'échantillon n'étant pas complètement purifiée les mesures doivent être corrigées des interférences isobariques. Le ${}^{180}\text{W}$, ${}^{180}\text{Ta}$, ${}^{176}\text{Lu}$ et ${}^{176}\text{Yb}$ peuvent interférer sur les masses 180 et 176 de l'hafnium (tableau 11). Les corrections sont faites en retranchant sur les masses 180 et 176 les intensités propres respectivement au W, Ta et au Lu, Yb. Ces intensités sont calculées en mesurant les intensités sur les masses 182 (W), 175 (Lu), 173 (Yb) et en connaissant les rapports isotopiques ${}^{182}\text{W}/{}^{180}\text{W}$, ${}^{175}\text{Lu}/{}^{176}\text{Lu}$, ${}^{173}\text{Yb}/{}^{176}\text{Yb}$. Nous verrons ci-dessous que la correction pour le Ta n'est pas nécessaire.

	Masse											
	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182
Yb	14.3	21.9	16.2	31.8		12.7						
Lu					97.4	2.6						
Hf				0.18		5.2	18.5	27.2	13.8	35.1		
Ta										0.01	99.9	
W										0.13		26.3

Tableau 11: Abondances relatives (en%) des différents isotopes des éléments Yb, Lu, Hf, Ta, W entre les masses 171 et 182.

Interférence isobarique du Ta.

Les intensités observées sur la masse 181 (isotope le plus abondant du Ta) sont négligeables, de plus le rapport $^{180}\text{Ta}/^{181}\text{Ta}$ est très faible 0.00012 (De Bièvre et al. 1984). Une correction n'est donc pas nécessaire par rapport à la précision recherchée ici.

Interférence isobarique du W.

Le tungstène n'est pas purifié lors des passages sur colonne effectués et les intensités sur le ^{182}W varient du milivolt à la centaine de milivolt. Une correction est donc nécessaire. Un échantillon pur de W est passé chaque jour pour déterminer la valeur β de discrimination de masse du tungstène. On utilise la valeur de référence de 0.04501 pour le rapport $^{182}\text{W}/^{180}\text{W}$ (Lee et Halliday 1995). Pour certaines roches broyées avec une presse hydraulique contenant du W, on s'est assuré que la contamination n'était pas majeure et certains duplicatas ont été réalisés en rebroyant la roche sans utiliser une telle presse. Une très bonne reproductibilité a été observée.

Interférence isobarique du Lu.

Une correction est là aussi nécessaire car l'on observe parfois quelques milivolts de ^{175}Lu . Une solution pure de Lu est mesurée chaque jour pour déterminer la valeur β de la discrimination de masse. Pour corriger on utilise le rapport $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ déterminé sur la fraction séparée de Lu du même échantillon et qui correspond au rapport isotopique du mélange spike + échantillon.

Interférence isobarique de l'Yb.

De même que pour le Lu quelques milivolts de ^{173}Yb peuvent parfois être présents. Une solution pure d'Yb est passée chaque jour pour déterminer la valeur β de la discrimination de masse. On utilise le rapport $^{176}\text{Yb}/^{173}\text{Yb}$ de 0.7876 (Blichert-Toft et al. 1997). Toutefois lorsque des intensités d'Yb et de Lu (de l'ordre du milivolt) étaient observées et lorsque les intensités mesurées sur les masses 176 et 177 étaient inférieures à la centaine de milivolt, la mesure n'était pas prise en considération et l'échantillon était réanalysé.

III.4.5. Duplicatas réalisés

Plusieurs duplicatas ont été réalisés afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des analyses. Tout d'abord certaines solutions des roches étudiées ont été aliquotées et mesurées sur différents jours pour s'assurer d'une bonne stabilité de la machine. Les résultats et les reproductibilités sont présentés à la figure 6. Ils montrent que sur 7 roches les résultats sont entièrement reproductibles.

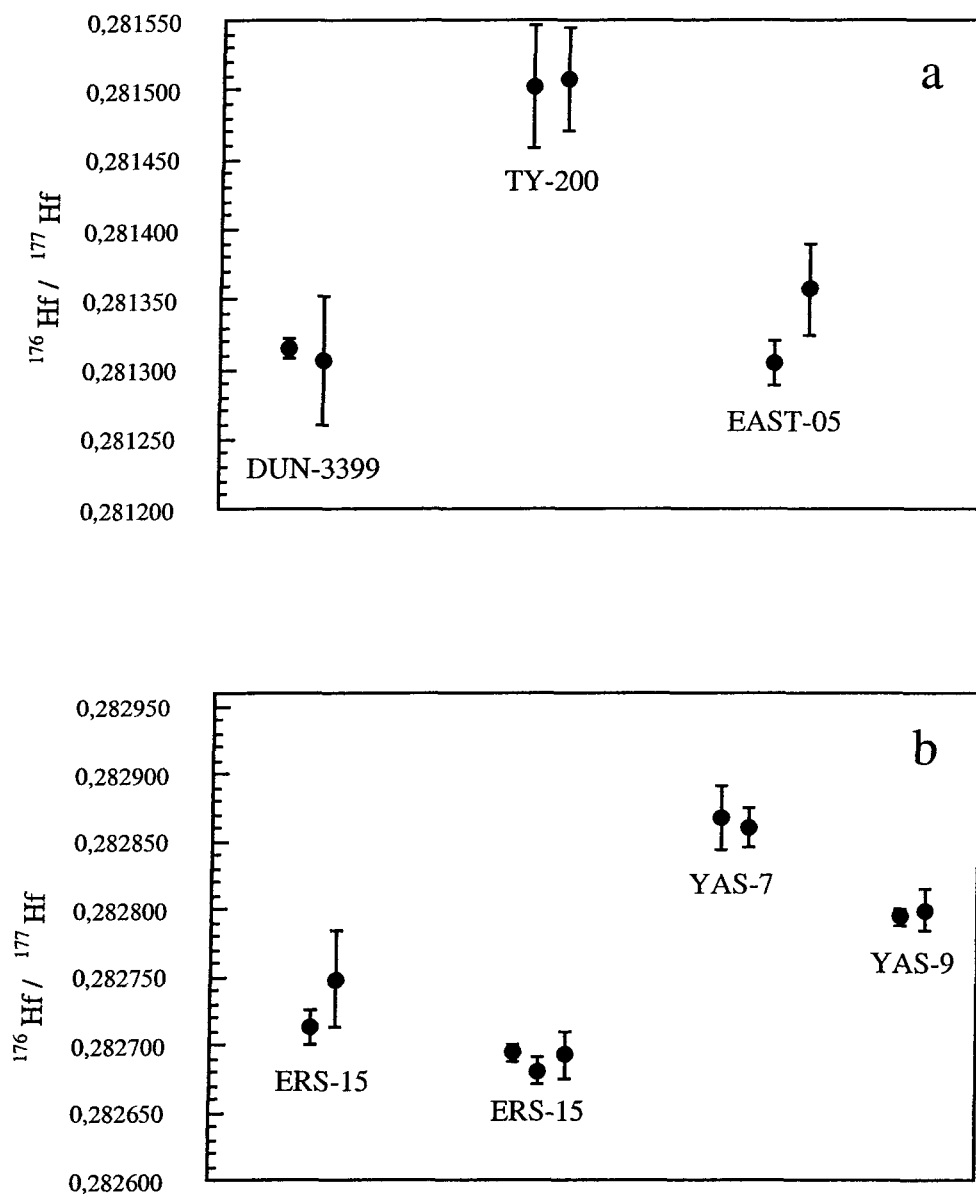


Figure 6: Duplicatas pour des solutions identiques sur 7 échantillons. Les barres d'erreur correspondent à la reproductibilité interne exprimée à 2σ .

Par la suite des duplicatas sur la procédure analytique totale (dissolution, chimie et spectrométrie de masse) ont été effectués. On présente dans le tableau 12 et à la figure 7 les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de 8 aliquotes du basalte ERS-16 qui ont été mesurés et corrigés de la contribution du spike. Ils mettent en relief la reproductibilité de la mesure. La moyenne et l'erreur calculée à partir des mesures sont égales à 0.282045 ± 0.000028 ce qui définit une reproductibilité externe relative de 0.1‰. Les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ sont mesurés avec une précision interne comprise elle entre 0.02‰ et 0.1‰. La bonne reproductibilité des mesures permet de valider la chimie réalisée et de conclure que c'est avant tout la reproductibilité de la mesure qui fabrique la précision.

	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
1	0.282006 ± 24
2	0.282027 ± 8
3	0.282029 ± 39
4	0.282019 ± 37
5	0.282080 ± 7
6	0.282080 ± 9
7	0.282056 ± 8
8	0.282063 ± 9
moyenne	0.282045
Ecart type (1σ)	0.000028

Tableau 12: Reproductibilité externe de la mesure du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ après correction du spike (ERS-16).

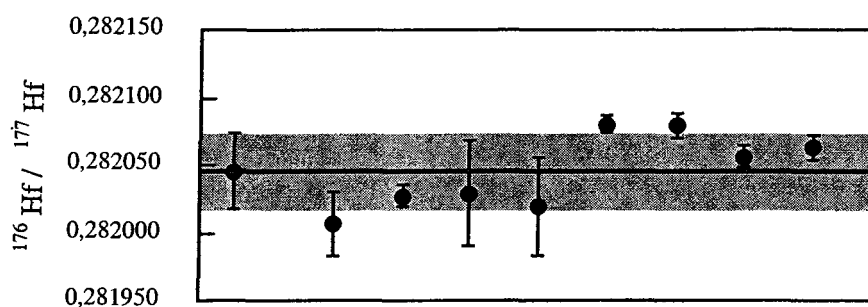


Figure 7: Reproductibilité du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ après correction du spike sur l'échantillon ERS-16. Les barres d'erreur représentent la reproductibilité interne de la mesure.

III.5. Détermination des concentrations en Lu

III.5.1. Caractéristiques du spike de Lu.

Le spike de Lu utilisé a été calibré au Géotop par dilution isotopique après avoir préparé de façon gravimétrique plusieurs mélanges spikes-étalons. Les rapports isotopiques et les concentrations du spike enrichi en ^{176}Lu sont présentés dans le tableau 13 et la courbe de calibration est présentée à la figure 8.

Rapport isotopique		Concentrations	
$^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$	2.4341	Lu en ppm	0.4965 +- 0.0009
		^{175}Lu	en $\mu\text{mol/g}$ 0.00083
		^{176}Lu	0.00201

Tableau 13: Caractéristiques du spike de Lu (0.5 ppm).

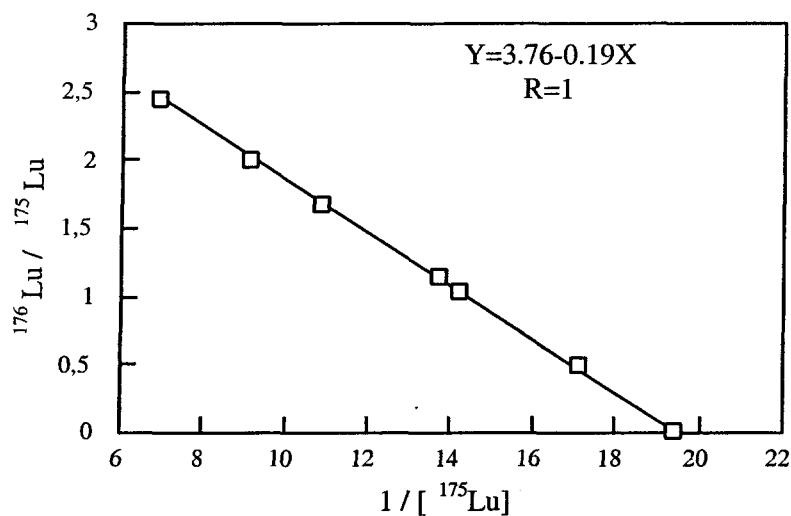


Figure 8: Courbe de calibration du spike de Lu utilisé.

III.5.2. Optimisation de l'ajout du spike

De même que pour l'Hf on représente à la figure 9 le rapport $(^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{\text{mix}}$ en fonction du coefficient d'amplification γ . Des mélanges spike-échantillons avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ d'environ 0.2 ont été réalisés et amènent une très bonne reproductibilité (de l'ordre du %) des concentrations de Lu.

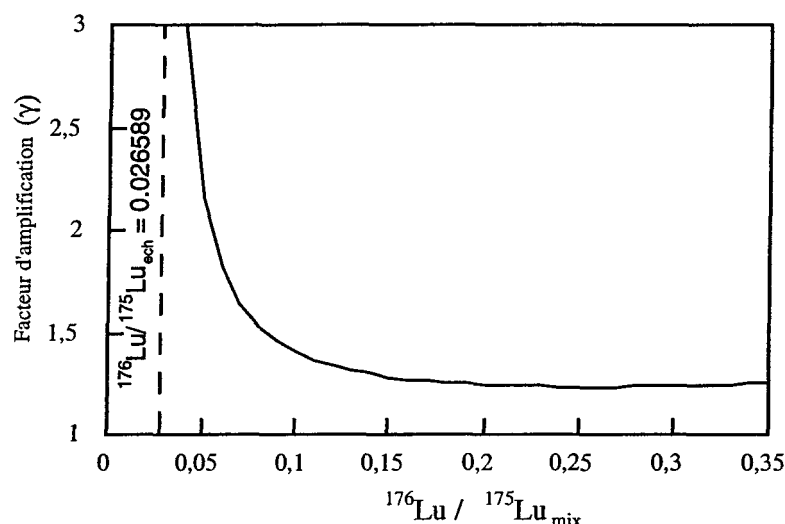


Figure 9: Rapport $(^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu})_{\text{mix}}$ en fonction du coefficient d'amplification γ .

III.5.3. Correction de la discrimination de masse

Les facteurs de fractionnement du Lu et de l'Yb sont obtenus de manière externe. Des calculs simples, faisant varier le coefficient β du Lu et de l'Yb montrent que leur variation potentielle au cours d'une journée n'a pas de conséquence sur la précision recherchée du rapport $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$. La bonne reproductibilité sur des solutions identiques passées différents jours et présentées au paragraphe III.5.5 le confirment.

III.5.4. Correction des interférences isobariques de l'Yb

La fraction de Lu n'est pas complètement purifiée, la deuxième chimie sur les colonnes HDEHP ne permet pas avec les molarités d'acide chlorydrique utilisées une séparation du Lu et de l'Yb (Cerrai and Testa 1963). L' ^{176}Yb interfère sur la masse 176 du Lu (tableau 11), une correction est donc nécessaire. Pour s'assurer de la validité des corrections faites, une étude comparative TIMS/ICP-MC-MS a été entreprise. Quelques échantillons ont d'abord été passés sur ICP-MC-MS et un restant de solution a été gardée pour un passage sur un

spectromètre de masse à source solide équipé d'un compteur d'ions. Pour pouvoir réaliser des analyses sur TIMS, il était indispensable de se départir au maximum de l'Yb. Un nouveau passage sur les colonnes HDEHP mais en utilisant des molarités différentes a été réalisé (tableau 14).

	Type de résine	Elution		Collection
Eléments collectés	HDEHP	HCl 0.16N	HCl 4N	HCl 6N
		6 ml	2 ml Yb	6 ml Lu

Tableau 14: Modification de la seconde chimie de Lu pour séparer le Lu de l'Yb.

Cette calibration ne permet pas de se départir en totalité de l'Yb mais d'une grande partie. Le peu qui reste sera brûlé au cours de l'analyse. Cette étude comparative réalisée sur plusieurs échantillons a permis de constater que, pour des intensités sur le ^{176}Lu inférieures à 10mV sur ICP-MC-MS, les analyses n'étaient pas reproductibles avec celles réalisées par TIMS. Par contre pour des intensités supérieures les analyses sont parfaitement reproductibles. Ces résultats ont été confirmés lorsque l'on a passé par ICP-MC-MS des solutions étalons de Lu dopées en Yb. Toute mesure à des intensités inférieures à 10mV sur ICP-MC-MS n'a pas été prise en considération.

III.6. Détermination et reproductibilité de l' εHf initial de l'échantillon

En partant de l'équation de décroissance radioactive du ^{176}Lu en ^{177}Hf :

$$\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{Ech}(T)} = \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{Ech}(0)} - \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{Ech}(0)} \cdot (e^{\lambda_{\text{Lu}} T} - 1)$$

l'expression de l' εHf en fonction du temps peut s'écrire de la manière suivante:

$$\varepsilon\text{Hf}(T) = 10^4 \left[\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{Ech}(0)} - \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{CHUR}(0)}}{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{CHUR}(T)}} \right] - 10^4 \left[\frac{\left[\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{Ech}(0)} - \left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{CHUR}(0)}\right] \cdot e^{\lambda_{\text{Lu}} T} - 1}{\left(\frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}\right)_{\text{CHUR}(T)}} \right]$$

ce qui peut aussi s'écrire:

$$\varepsilon_{Hf}(T) = \varepsilon_{Hf}(0) - \frac{10^4 \cdot \left[\left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(0)} \right] \cdot e^{\lambda_{Lu}T} - 1}{\left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(0)}} \cdot f_{Lu/Hf} \cdot \frac{\left(\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(0)}}{\left(\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(T)}}$$

avec

$$f_{Lu/Hf} = \frac{\left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{Ech} - \left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{CHUR}}{\left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{CHUR}}$$

en faisant l'approximation $\lambda_{Lu}T \equiv e^{\lambda T} - 1$, ce qui est tout à fait justifiable pour $T < 4.5$ Ga, l'expression pour $\varepsilon_{Hf}(T)$ devient:

$$\varepsilon_{Hf}(T) = \varepsilon_{Hf}(0) - Q_{Hf} f_{Lu/Hf} T$$

où:

$$Q_{Hf} = \frac{10^4 \cdot \lambda_{Sm} \cdot \left(\frac{^{176}Lu}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(0)}}{\left(\frac{^{176}Hf}{^{177}Hf} \right)_{CHUR(0)}},$$

est une constante et est égale à 22.03 Ga⁻¹.

L'erreur estimée sur le rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ est égale à 1% (2 σ). Des calculs de propagation d'erreur montrent que pour les roches felsiques ($^{176}Lu/^{175}Lu_{moy}=0.005$), l'erreur la plus importante est l'erreur sur le rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$. Une reproductibilité inférieure à 40 ppm garantit une erreur sur l' ε_{Hf} de +- 0.7. Pour les roches mafiques ($^{176}Lu/^{175}Lu_{moy}=0.03$) l'erreur la plus importante qui joue est l'erreur sur le rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$. Avec 1% d'erreur sur ce rapport on garantit une erreur sur l' ε_{Hf} de +-1.

La bonne reproductibilité des ε_{Hf} de cette étude est confirmée par les duplicatas réalisés à la fois sur des roches mafiques et felsiques présentés dans le tableau 15.

Table 15: Duplicata de roches mafiques et felsiques réalisées au cours de ce travail

	Ages (Ga)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2σ	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$\epsilon\text{Hf}(\text{T})$	Hf	Lu	TDM
LC-37	2.88	0.281265	6	0.0045	+2.75	2.73	0.08	3060
	2.88	0.281313	16	0.0053	+2.77	2.81	0.10	3062
DUN-3399	2.72	0.281311	23	0.0043	+1.68	3.45	0.10	2973
	2.72	0.281325	7	0.0048	+1.17	2.81	0.09	2992
TY-200	2.7	0.281505	28	0.0079	+1.34	3.64	0.20	2989
	2.7	0.281472	44	0.0073	+1.39	3.64	0.18	2982
LGS-5	2.8	0.282963	29	0.0353	+2.76	1.14	0.28	
	2.8	0.282886	10	0.0341	+2.33	1.17	0.28	
YAS-7	2.73	0.282864	14	0.0330	+3.66	1.12	0.26	
	2.73	0.282870	32	0.0337	+2.56	1.09	0.26	
ERS-15	2.7	0.282713	15	0.0302	+4.26	2.00	0.43	
	2.7	0.282682	11	0.0296	+3.67	2.00	0.42	

Références

- Albarède F. (1996) Introduction to geochemical modeling. *Cambridge University Press*.
- Blichert-Toft J., Chauvel C. and Albarède F. (1997) Separation of Hf and Lu for high precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 248-260.
- Blichert T.J. and Albarède F. (1997) The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 243-258.
- Blichert T.J. and Arndt N.T. (1999) Hf isotope compositions of komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 439-451.
- Boudin A. and Deutsch S. (1970) Geochronology; recent development in the $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$ dating method. *Science* **168**, 1219-1220.
- Cerrai E. and Testa C. (1963) Separation of rare earths by means of small columns of Kel-F supporting di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid. *J. Inorg. Nucl. Chemistry*, **25**, 1045-1050.
- Dalmasso J. Barci-Funel G. and Ardisson G.J. (1992) Reinvestigation of the long-lived ^{176}Lu . *Appl. Radiat. Isotopes* **43**, 69-76.
- De Bièvre P., Gallet M., Holden N.E. and Barnes I.L. (1984) Isotopic abundances and atomic weights of the elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 809-891.
- Halliday A.N., Lee D.C., Christensen J.N., Walder A.J., Freedman P.A., Jones C.E., Hall C.M., Yi W. and Teagle D. (1995) Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.*, **146/147**, pp. 21-33.
- Halliday A.N., Lee D.C., Christensen J.N., Rehkämper M., Yi W., Luo X., Hall C.M., Ballentine C.J., Pettke T. and Stirling C. (1998) Applications of multiple collector ICPMS to cosmochemistry, geochemistry and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 919-940.
- Herr W., Merz E., Eberhardt P. and Signer P. (1958) Zur Bestimmung der β Halbwertszeit des ^{176}Lu durch den nachweis von radiogenem ^{176}Hf . *Z. Natur.* **13a**, 268-273.
- Lee D.C. and Halliday A.N. (1995) Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core-formation. *Nature* **378**, 771-774.
- Nir-El Y. and Lavi N. (1998) Measurement of the half-life of ^{176}Lu . *Applied Radiat. Isotopes* **49**, 1653-1655.
- Niu H. and Houk S. (1996) Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **51**, 779-815.
- Patchett P.J. and Tatsumoto M. (1980a) Hafnium isotope variations in oceanic basalts. *Geophys. Res. Lett.* **7**, 1077-1080.
- Patchett P.J. and Tatsumoto M. (1980b) A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral. Petrol.* **75**, 263-267.
- Patchett P.J. and Tatsumoto M. (1980c) Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature* **288**, 571-574.

- Ross B.S. and Hieftje G.M. (1991) Alteration of the ion-optic lens configuration to eliminate mass-dependant matrix-interference effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **46B**, 1263-1273.
- Russell W.A., Papanastassiou D.A. and Tombrello T.A. (1978) Ca isotope fractionation on the Earth and other solar materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1075-1090.
- Sato J., Ohaka T. and Hirose T. (1983). La période de ^{176}Lu . *Radiochem. Radioanal. Lett.* **58**, 263-270.
- Scherer E., Münker C. and Mezger K. (2001) Calibration of the Lutetium-Hafnium clock. *Science* **293**, 683-687.
- Sguigna A.P., Larabee A.J. and Waddington J.C (1982) The half-life of ^{176}Lu by a γ - γ coincidence measurement. *Can. J. Phys.* **60**, 361-364.
- Stevenson R.K. and Patchett P.J. (1990) Implications for the evolution of continental crust from Hf isotope systematics of Archean detrital zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1683-1697.
- Taylor P.D.P., De Bièvre P., Walder A.J. and Entwistle A. (1995) Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 395-398.
- Thirlwall M. (2001). Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 1121-1125.
- Walder A.J. and Freedman P.A. (1992) Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 19-23.
- Webster R.K. (1960) Mass spectrometric isotope dilution analysis. In *Methods in Geochemistry* (ed Wager) Intersciences, New York.

ANNEXE 2

Pb isotopic investigation of the auriferous C quartz-tourmaline vein at the Siscoe gold mine, Southern Abitibi: constraints on the origin and age of the gold mineralization

Olivo G.R., Isnard H., Williams-Jones A.E., Gariépy C.

Article soumis à *Economic Geology*, le 20 sept 2002**Abstract**

The Siscoe mine was one of the richest in the Val d'Or mining camp producing 27.4 tonnes of gold and 9.5 tonnes of silver from 1929-1949. The C quartz-tourmaline vein at the Siscoe mine, which is the youngest auriferous vein on the property, is a classic example of a high-grade Archean gold lode deposit with an average of 45 g/t Au, locally attaining 221 g/t Au. This vein cuts all dikes, the main regional foliation (S_2) and several auriferous quartz-carbonate veins; it is interpreted to be a shear vein that formed during the development of a late- to post- D_2 reverse fault. The vein comprises alternating tourmaline- and quartz-rich layers with minor amounts of rutile, scheelite, apatite, chlorite, muscovite, carbonate (mainly calcite), pyrite, chalcopyrite, tetradymite and native gold. The wall-rock alteration is characterized by the occurrence of tourmaline, pyrite and calcite.

In this study, we report the Pb isotopic compositions of hydrothermal pyrite separates taken from the C quartz-tourmaline vein and its wall-rock. Pyrite is abundant in the wall-rock, where it occurs as poikilitic grains with inclusions of chalcopyrite, gold, tetradymite, pyrrhotite, rutile, silicates and carbonates. In the C quartz-tourmaline vein, pyrite forms euhedra which are generally devoid of inclusions. Locally, the euhedra are fractured and the fractures filled with native gold, carbonate and tetradymite. Textural relationships suggest that wall-rock pyrite precipitated synchronously with and/or after gold; conversely in the vein, pyrite clearly predated gold precipitation.

Pyrite residues from the quartz-tourmaline vein and its wall-rock yielded similar $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (13.63-13.83, 14.58-14.62 and 33.42-33.76, respectively) which are more radiogenic than those reported for volcanic supracrustals and syn-tectonic plutonic rocks of the southern Abitibi subprovince; these values are only comparable to those of late-tectonic granitoid intrusives of the Pontiac subprovince and the Lacorne Block. In addition, the pyrite separates yield an age of 2.57 ± 0.07 Ga that is, within error, comparable to the intrusion ages of the late-tectonic Preissac-Lacorne leucogranites dated at 2.64 to 2.61 Ga. This finding rules out the hypothesis of the metals and auriferous fluids derived exclusively from metamorphic devolatilization of the contiguous greenstone assemblage. It rather suggests that the Pb incorporated in the pyrites from the C quartz-tourmaline vein and its wall rock originated from a reservoir similar to

that of the magmas which formed the late-tectonic granites in the Pontiac subprovince and the Lacorne Block or, alternatively, that the pyrite Pb was directly derived from these granites.